

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

Magalí Noel Xaubet

Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Marzo 2014

TEMA: Comportamiento en transformación y caracterización microestructural de aceros de alta temperatura para reactores nucleares avanzados

ALUMNO: LU N° : 114/09

LUGAR DE TRABAJO: Centro Atómico Constituyentes (Comisión Nacional de Energía Atómica), Gerencia Materiales - Gerencia de Investigación y Aplicaciones

DIRECTORA DEL TRABAJO: Dra. Cinthia Paula Ramos

CODIRECTOR: Dr. Claudio Ariel Danón

FECHA DE INICIACION: Marzo 2013

FECHA DE FINALIZACION: Marzo 2014

FECHA DE EXAMEN: 28 de marzo 2014

INFORME FINAL APROBADO POR:

Autor

Jurado

Director

Jurado

Profesor de Tesis de Licenciatura

Jurado

Agradecimientos

Quisiera agradecer a las personas que colaboraron en la realización de esta Tesis de Licenciatura.

En primer lugar, a las autoridades de la Gerencia de Materiales y de la Gerencia de Investigación y Aplicaciones del Centro Atómico Constituyentes de la Comisión Nacional de Energía Atómica donde se desarrolló este trabajo.

A Ramón Castillo Guerra, Ricardo Montero y Guillermo Arnaldo, por los consejos y el asesoramiento en el laboratorio de metalografía. A Pablo Reynoso Peitsch, por los ensayos complementarios en el calorímetro, su ayuda en temas de electrónica, y su buena onda. A Daniel Vega y Alicia Petragalli por los difractogramas de rayos X y las discusiones sobre detalles de la técnica. A María Claudia Marchi y Silvio Ludueña por la operación del microscopio electrónico.

A Denise Carrizo, que me acompañó en las primeras tareas experimentales y que me ayudó mucho a incorporarme al laboratorio.

A Cinthia y Ariel, por transmitirme sus conocimientos y su forma de hacer ciencia con tanta profundidad y dedicación. Gracias especialmente por su calidez y su aliento.

Quiero agradecer también al Estado Nacional por haber financiado mi educación superior pública y gratuita. A la Universidad de Buenos Aires y los docentes que me formaron.

A mis compañeros de la carrera, entre los cuales conocí personas de lo más variadas y que me enriquecieron mucho.

A mi mamá. A mis amigas del cole y a las chicas de danza. A Miriam y Carlos.

Finalmente, a Pucho, por dedicarme siempre su alegría y su cariño y por ser una parte de mí.

Índice

Resumen.....	1
Presentaciones en Congresos.....	3
Glosario.....	5
1. INTRODUCCIÓN.....	9
1.1. Fases sólidas del hierro puro.....	9
1.2. Diagrama de fases hierro-carbono.....	10
1.3. Transformación martensítica	13
1.4. Tratamientos térmicos usuales en metales	14
1.5. Austenita retenida.....	15
1.6. Diagramas TEC.....	15
1.7. Efectos introducidos por otros aleantes	16
2. MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS.....	19
2.1. Reactores de fisión de Generación IV	19
2.2. Aceros con 9 % Cr	20
2.3. Aceros ASTM A335 P92	22
2.4. Objetivo del presente trabajo	23
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES - FUNDAMENTOS.....	25
3.1. Dilatometría	25
3.2. Microscopía óptica	26
3.3. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo	28
3.4. Difracción de rayos X.....	30
3.4.1. Refinamiento Rietveld.....	32
3.4.2. Bondad del ajuste.....	33
3.5. Espectroscopía Mössbauer	33
3.5.1. Interacciones hiperfinas	36

4.	DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
4.1.	Descripción del material estudiado.....	41
4.2.	Tratamientos térmicos	42
4.3.	Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo	45
4.3.1.	Preparación de muestras	45
4.3.2.	Microscopía óptica	46
4.3.3.	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo	47
4.4.	Difracción de rayos X.....	47
4.4.1.	Preparación de muestras	47
4.4.2.	Experiencias realizadas.....	49
4.4.3.	Refinamiento Rietveld	50
4.5.	Espectroscopía Mössbauer	52
4.5.1.	Preparación de muestras	52
4.5.2.	Experiencias realizadas.....	53
4.5.3.	Ajuste de los espectros.....	55
4.5.4.	Calibración en velocidades.....	56
5.	RESULTADOS	57
5.1.	Dilatometría	57
5.1.1.	Ciclos térmicos	57
5.1.2.	Curvas dilatométricas.....	58
5.2.	Diagrama TEC	62
5.3.	Microscopía óptica	64
5.3.1.	Análisis de imagen.....	66
5.4.	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo	68
5.5.	Difracción de rayos X.....	73
5.5.1.	Calibración instrumental	73
5.5.2.	Identificación de fases de la matriz	74
5.5.3.	Detalle del refinamiento Rietveld	76
5.5.4.	Fases minoritarias	79
5.6.	Espectroscopía Mössbauer	81
5.6.1.	Calibración en velocidades.....	81

5.6.2.	Resultados de los ajustes	81
6.	DISCUSIÓN.....	85
6.1.	Transformaciones de fase de la matriz	85
6.2.	Microestructura resultante	86
6.3.	Difracción de rayos X.....	87
6.4.	Estructura hiperfina de la matriz.....	91
6.5.	Austenita retenida.....	95
6.6.	Fases precipitadas	97
8.2.1.	Estado de recepción	98
8.2.2.	Muestras tratadas	98
6.7.	Modificaciones propuestas al diagrama TEC	100
7.	CONCLUSIONES	103
8.	APÉNDICE: Algoritmo PID.....	105
	Bibliografía.....	107

Resumen

La nueva generación de reactores de fisión, conocida como Generación IV, apunta al desarrollo de plantas de energía nuclear más seguras, duraderas y económicamente viables. Las condiciones de operación requeridas por estos nuevos diseños incluyen temperaturas elevadas, grandes dosis de radiación y un entorno altamente corrosivo, sobrepasando las experiencias habidas hasta el momento en plantas de energía nuclear. Entre los materiales estructurales bajo consideración, los aceros martensítico-ferríticos de alta temperatura con 9% Cr han sido propuestos para aplicaciones tanto dentro como fuera del núcleo del reactor.

Este tipo de aceros han sido ampliamente empleados en aplicaciones para la generación, conversión o aprovechamiento industrial de la energía por métodos tradicionales, esto es, en la fabricación de componentes de centrales térmicas, debido a que poseen una excelente combinación de propiedades como resistencia a la termofluencia, tenacidad y resistencia a la oxidación a alta temperatura.

En esta Tesis se estudia el comportamiento en transformación y la evolución microestructural de un acero ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo (TEC). Para ello el material fue austenizado a 1050 °C y luego enfriado a velocidades controladas en un rango comprendido entre 300 y 15 °C/h.

La determinación y caracterización de las fases presentes en las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X.

Presentaciones en Congresos

Parte de los resultados de esta Tesis fueron presentados en los siguientes congresos:

- 98ª Reunión Nacional de Física de la Asociación Física Argentina

Bariloche, Río Negro, Argentina. 24 a 27 de septiembre de 2013

“Caracterización de aceros ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo”

M. N. Xaubet, C. A. Danón, C. P. Ramos

Modalidad: poster

- XL Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear

Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. 9 a 13 de diciembre de 2013

“Caracterización de aceros ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo”

M. N. Xaubet, C. A. Danón, C. P. Ramos

Modalidad: presentación oral

Glosario [1]

Ataque químico: Procedimiento metalográfico que resulta en el revelado de la microestructura a partir de reacciones de oxidación y reducción.

Austenita: Solución sólida de uno o más elementos aleantes en la fase fcc del hierro (Fe- γ).

Austenización: Formación de austenita a partir del calentamiento de una aleación de hierro hasta su rango de temperaturas de transformación.

Borde de grano: Interfase que separa dos granos y en la que se modifica la orientación de la red cristalina.

Decarburización: Pérdida de carbono en la superficie del acero como resultado del calentamiento en un medio que reacciona con el carbono.

Defecto cristalográfico: Perturbación en la periodicidad de la red de un sólido cristalino.

Desbaste: Remoción de material utilizando papeles abrasivos.

Difusión: Movimiento térmicamente activado de átomos o moléculas en un material hacia nuevos sitios, dado por mecanismos sustitucionales o intersticiales.

Dislocación: Defecto lineal en un arreglo cristalino.

Ductilidad: Capacidad del material de sufrir deformación plástica sin que ocurra fractura.

Dureza: Resistencia del material a alteraciones superficiales como la penetración, la abrasión, el rayado, la cortadura y las deformaciones permanentes.

Fase: Una porción distinguible y físicamente homogénea de un sistema material.

Ferrita: Solución sólida de uno o más elementos aleantes en la fase sólida bcc del hierro (Fe- α).

Fragilidad: Tendencia de un material a fracturarse con escasa deformación.

Grano: Porción del material donde el agregado atómico es homogéneo y posee una determinada orientación cristalina.

Inclusión: Tipo de montaje utilizado para sujetar una muestra durante el desbaste o el pulido mecánico. Se realiza a partir de resina que se cura sobre la muestra, dejando descubierto uno de sus lados. // Partícula de material externo en la matriz metálica.

Generalmente se trata de compuestos como óxidos, sulfuros o silicatos, insolubles en la matriz.

Martensita: Nombre genérico de microestructuras formadas por transformaciones de fase sin difusión en procesos de enfriamiento. En aleaciones de hierro al carbono es una estructura dura y frágil. En particular, para aceros con contenido de carbono menor al 0.2% en peso presenta morfología de paquetes de listones o placas paralelos entre sí con un grosor entre 100 y 300 nm.

Matriz: Fase principal en la que se dispersa otro constituyente. En aceros, la matriz se compone del arreglo policristalino de átomos de hierro y átomos de elementos aleantes.

Microestructura: Estructura de un material en el rango de tamaños 0.1-100 μm , visible utilizando un microscopio óptico o electrónico, tras una preparación superficial adecuada que permita obtener información sobre el tamaño, la identidad, la orientación y la forma de los granos que lo componen.

Nucleación: Iniciación de una transformación de fase por formación de agregados (núcleos) de la nueva fase en sitios discretos, a partir de los cuales se produce el crecimiento.

Precipitación: Separación de una fase nueva a partir de una solución sólida.

Probeta: Porción de material bajo estudio con una geometría y una preparación propia del tipo de caracterización a realizar. El término también denomina el montaje que permite la manipulación durante el pulido, ya sea mediante inclusión en resina, sujeción con mordazas, etc.

Pulido electrolítico: Proceso en el que el metal a pulir es el ánodo de una celda electrolítica donde la disolución preferencial de los puntos elevados en la topografía de la superficie produce una superficie especular.

Reacción invariante: Reacción que ocurre en equilibrio termodinámico (isotérmica), y que puede involucrar un cambio en el número de fases presentes en el sistema, como es el caso de las reacciones eutectoide, eutéctica y peritectoide.

Segregación: Variación sensible de la composición entre distintas zonas de una aleación metálica.

Solución sólida: Cristal sólido con contenido de dos o más elementos químicos en determinada concentración y que forman una estructura de una sola fase. El elemento mayoritario es el solvente y el, o los minoritarios, constituye(n) el (los) soluto(s). Una

solución sólida pueden ser sustitucional, cuando el soluto se incorpora reemplazando los átomos del solvente, o intersticial cuando el soluto se ubica en intersticios entre los átomos del solvente.

Tenacidad: Capacidad del material de absorber de energía y deformarse plásticamente antes de la fractura.

Termofluencia: Deformación plástica de un material sometido a temperaturas elevadas.

Textura: Presencia de una o varias orientaciones preferenciales de los granos en un policristal.

Transformaciones polimórficas: Cambio en el tipo de estructura cristalina de una sustancia que requiere la superación de una determinada barrera energética.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros son aleaciones de base hierro que contienen carbono en concentración inferior a 2.11 % en peso. También incluyen otros elementos como manganeso, fósforo, azufre, cromo, níquel, etc. conformando así uno de los conjuntos más complejos de aleaciones de uso corriente. Por esta razón, se comenzará analizando las características del hierro puro, luego las de las aleaciones hierro-carbono y, finalmente, las complejidades que surgen cuando se adicionan otros aleantes.

1.1. Fases sólidas del hierro puro

A presión atmosférica, el hierro existe en dos formas cristalinas, una cúbica centrada en el cuerpo (bcc) (Fe- α , ferrita) que se mantiene estable a temperaturas por debajo de 910 °C. En ese punto, se produce la transformación a una forma cúbica centrada en las caras (fcc) (Fe- γ , austenita). El Fe- γ transforma nuevamente a 1390 °C a una estructura bcc (denominada ahora Fe- δ) estable hasta 1536 °C, el punto de fusión del hierro.

La Fig.1.1, muestra estos cambios de fase a partir de un gráfico de volumen atómico en función de la temperatura donde se puede ver que la transformación del Fe- α en Fe- γ es acompañada por un cambio de volumen atómico de aproximadamente 1 %.

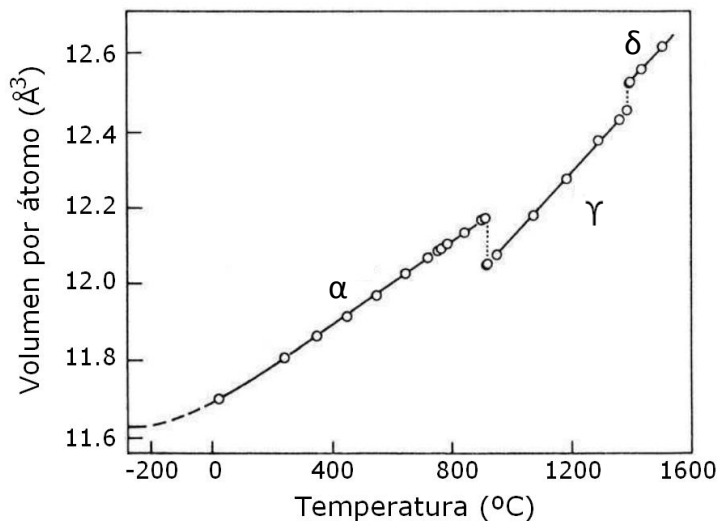


Fig.1.1: Dependencia del volumen atómico con la temperatura en el hierro puro [2].

La geometría de las celdas unitarias de las estructuras α y γ es relevante, por ejemplo, para analizar la solubilidad de elementos no metálicos como el carbono y el nitrógeno. La

estructura fcc tiene una densidad de empaquetamiento mayor que la estructura bcc, y sin embargo, contiene intersticios de mayor tamaño que favorecen la solubilidad intersticial de aleantes con radio atómico pequeño como el carbono y el nitrógeno ($\approx 0.7 \text{ \AA}$) (ver Fig. 1.2). Otros aleantes como el cromo, el níquel y el manganeso tienen un radio atómico mayor, similar al del hierro ($\approx 1.6 \text{ \AA}$), y forman soluciones sólidas del tipo sustitucional [3].

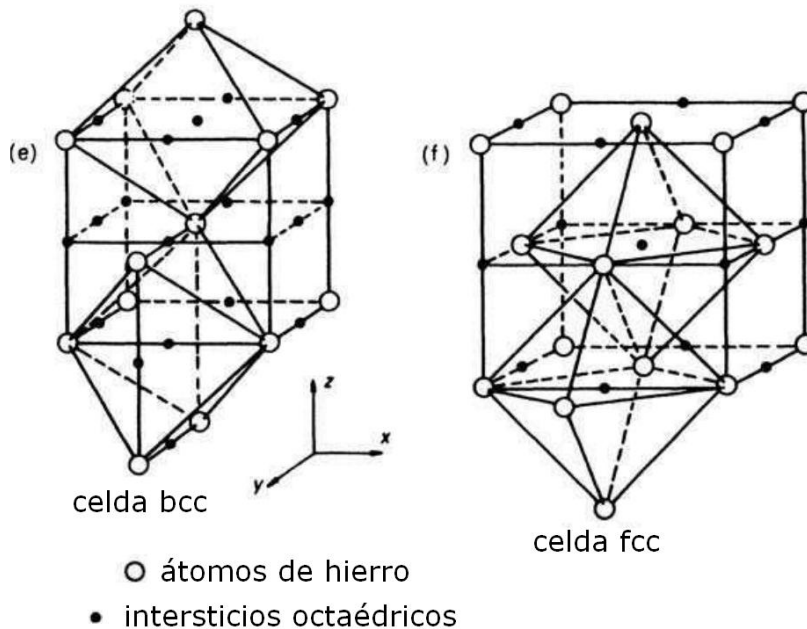


Fig. 1.2: Intersticios octaédricos en estructuras bcc y fcc [4].

1.2. Diagrama de fases hierro-carbono

El diagrama de fases hierro-carbono (Fig. 1.3) es el punto de partida para el estudio de la constitución y la estructura de los aceros. Las fases que aparecen en este diagrama binario persisten incluso en aceros más complejos aunque con variaciones en sus rangos de formación y sus propiedades debido a la presencia de otros aleantes.

Al tratarse de un diagrama de equilibrio, describe las transformaciones de fase que se producen al enfriar o calentar el metal en forma suficientemente lenta para permitir que se completen los procesos de difusión necesarios.

Las fases sólidas presentes son el Fe- δ , el Fe- γ , el Fe- α y la cementita (Fe_3C), la cual figura en el diagrama pese a ser una fase metaestable. La verdadera fase de equilibrio -grafito- no aparece en el diagrama dado que es sumamente difícil de obtener cuando el porcentaje de carbono es tan bajo.

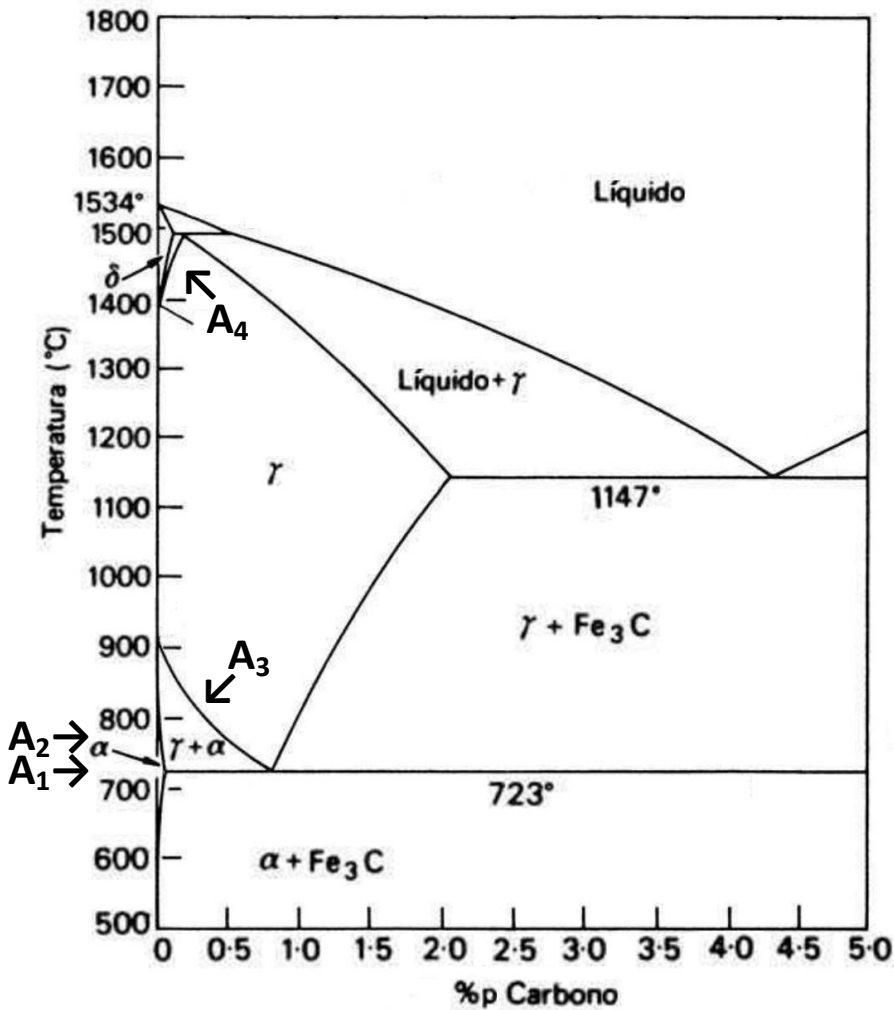


Fig. 1.3: Diagrama de fases Fe-C, considerando porcentajes de carbono menores a 5 % en peso (%p: porcentaje en peso).

El menor tamaño de los campos de las fases α y δ puras respecto de la fase γ se vincula con la menor solubilidad del carbono en estructuras bcc respecto de aquellas de tipo fcc. Del diagrama se desprende que la solubilidad máxima del carbono en la fase ferrítica es menor a 0.022 % en peso a 727 °C, mientras que la máxima solubilidad del carbono en la austenita es de 2.11 % a 1148 °C, 100 veces mayor a la de la ferrita.

En el diagrama aparecen varias temperaturas críticas de importancia. En primer lugar, la temperatura A_1 (723 °C) en la que se produce la reacción eutéctode, es decir, la transformación de una fase sólida (Fe- γ) en dos fases sólidas (Fe- α y Fe₃C) durante un proceso de enfriamiento. En términos de composición, esta reacción se produce

afectando a la totalidad del volumen de aleación considerado, para un porcentaje de C de 0.77 % en peso. Este valor se utiliza para clasificar los aceros según su porcentaje de C entre aleaciones hipoeutectoides (0.022-0.77 % en peso) e hipereutectoides (0.77-2.11 % en peso).

El punto crítico A_2 es la temperatura de Curie del hierro ferrítico en la que ocurre un cambio de fase entre los estados ferro y paramagnético. Esta temperatura es de 769 °C para el hierro puro.

La transformación de Fe- α en Fe- γ finaliza a la temperatura A_3 . En el hierro puro, la transformación ocurre a 910 °C, valor que disminuye con el agregado de carbono.

El último punto crítico es A_4 , donde el Fe- γ transforma en Fe- δ . Esta temperatura es de 1390 °C en el hierro puro y aumenta con el porcentaje de C [3].

La ferrita es una fase relativamente blanda que por debajo de la temperatura A_2 es ferromagnética. La austenita, en cambio, es paramagnética y se deforma con mayor facilidad. La cementita, por su parte, es un compuesto de estructura cristalina ortorrómbica con doce átomos de hierro y cuatro átomos de carbono por celda unitaria. Desde el punto de vista mecánico es una fase dura y frágil. Su presencia aumenta considerablemente la resistencia mecánica de algunos aceros, al dificultar el movimiento de las dislocaciones.

Otros constituyentes microestructurales presentes en los aceros son la perlita, la bainita y la martensita. La perlita es resultado de la reacción eutectoide en la que la ferrita y la cementita crecen en forma cooperativa en procesos por debajo de la temperatura eutectoide, formando láminas alternadas de unos 0.1 μm de separación.

La bainita, en cambio, tiene morfología de listones de ferrita de unos 0.2 μm de espesor y 10 μm de largo separados por regiones levemente desorientadas o por partículas de cementita. Esta morfología se produce en un rango de temperatura intermedio entre la temperatura de formación de la perlita y la de la martensita; aparece al realizar enfriamientos suficientemente rápidos para que no se forme perlita, y suficientemente lentos para evitar la transformación martensítica [5].

1.3. Transformación martensítica

El enfriamiento rápido de la austenita generalmente resulta en la formación de martensita, una estructura dura en la que se mantiene en solución sólida el C que se encontraba disuelto en la austenita. A diferencia de la ferrita y la perlita, la formación de la martensita involucra un proceso brusco de corte que no es acompañado por difusión. En aceros de bajo carbono, este tipo de transformación da lugar a una estructura de tipo listón con elevada densidad de dislocaciones. El ordenamiento microestructural de la martensita posee distintos niveles: listón, paquete de listón y bloque (Fig. 1.4). Dado que la transformación martensítica no atraviesa los bordes de grano de la austenita, los bloques se encuentran confinados por ex-bordes de grano austeníticos.

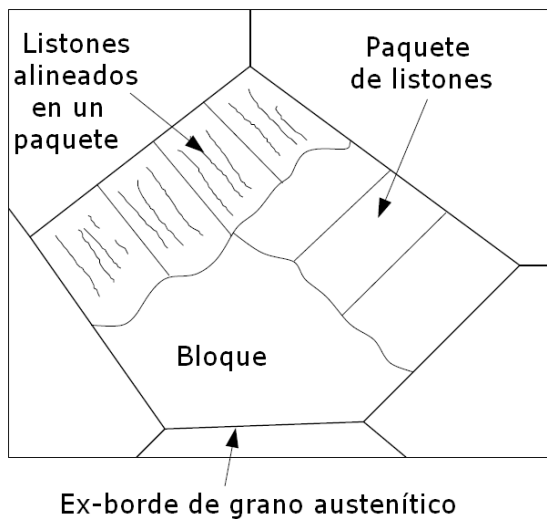


Fig. 1.4: Niveles de ordenamiento de la microestructura martensítica [6].

En la martensita, los átomos de C tienden a ordenarse intersticialmente de forma que la estructura cristalina cambie de cúbica centrada en el cuerpo (bcc) a tetragonal centrada en el cuerpo (bct). La tetragonalidad de la martensita, dada por el cociente entre los parámetros de red a y c , aumenta con el contenido de C según la relación [3]

$$\frac{c}{a} = 1 + 0.045 \cdot \%_p C, \quad (1.1)$$

donde $\%_p$ es el porcentaje en peso.

1.4. Tratamientos térmicos usuales en aceros

Los tratamientos térmicos son una práctica común que se utiliza para alterar las propiedades mecánicas de los aceros.

La **austenización** constituye la etapa inicial de los tratamientos de recocido, normalizado y templado (ver Fig. 1.5). Consiste en realizar un calentamiento hasta una temperatura dentro del campo de fase austenítico y luego mantener el material a esa temperatura hasta que transforme completamente a austenita.

A mayores temperaturas y tiempos de duración del austenizado mayor es el tamaño de grano de la fase austenítica de alta temperatura. Este factor es relevante, por ejemplo, dado el caso de producirse una transformación martensítica, que preserva los ex-bordes de grano de la austenita.

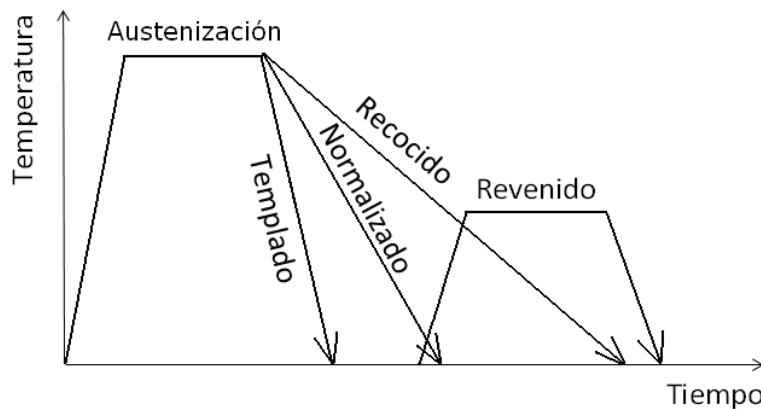


Fig. 1.5: Tratamientos térmicos usuales en los metales.

En un proceso de **recocido** la austenización inicial es seguida de un enfriamiento lento dentro del horno, de manera de ablandar y hacer dúctil el metal. Un recocido generalmente da lugar a una microestructura ferrítica.

En un **normalizado** el enfriamiento se produce en aire. Se realiza con distintos propósitos como producir una distribución de granos de ferrita más uniforme y fina. Esta disminución del tamaño de grano permite aumentar la tenacidad del acero.

Por su parte, el **templado** se lleva a cabo mediante un enfriamiento rápido (en agua, aceite, etc) para producir un endurecimiento por formación de martensita.

Sobre piezas anteriormente normalizadas o templadas se suele realizar un tratamiento de **revenido**. Consiste en un calentamiento por debajo de la temperatura de austenización y

un enfriamiento apropiado para aumentar la ductilidad e incrementar el tamaño de dominio de la matriz. Permite liberar tensiones internas y disminuir la dureza [5,7].

1.5. Austenita retenida

Se denomina austenita retenida a la austenita remanente que no transformó a martensita tras un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente. Dependiendo de la composición química del acero y del tratamiento térmico específico la proporción de austenita retenida puede alcanzar valores de hasta 50 %.

Dado que esta austenita se preserva a temperatura ambiente en forma metaestable, puede transformar a martensita durante la vida en servicio del acero. Esta transformación es acompañada por un aumento del volumen específico que induce tensiones internas dando lugar a posibles agrietamientos del material. Por esta razón, frecuentemente se utiliza el tratamiento de revenido para reducir el porcentaje de austenita retenida [8].

1.6. Diagramas TEC

Los diagramas de transformación en enfriamiento continuo (TEC) describen el estado metalúrgico de un material sometido a enfriamientos a velocidad constante.

Este tipo de diagramas es útil para hallar el rango de velocidades de enfriamiento apropiado para obtener determinada microestructura requerida. Son particularmente importantes al realizar tratamientos térmicos en componentes con gran espesor de pared para los cuales es difícil garantizar una velocidad uniforme de enfriamiento.

A modo de ejemplo, se muestra el diagrama TEC correspondiente a un acero AISI 4130 (Fig. 1.6).

Las líneas curvas representan los enfriamientos realizados a velocidad constante (la escala temporal es logarítmica). Las temperaturas y los instantes de comienzo y finalización de las transformaciones de fase se obtienen a partir de técnicas como dilatometría, análisis térmico o resistividad y permiten trazar los límites de los distintos campos: austenítico (A), ferrítico (F), perlítico (P), bainítico (B) y martensítico (M). [7]

De acuerdo con la cinética propia de cada transformación de fase, el campo martensítico involucra velocidades de enfriamiento altas, la bainita aparece a velocidades intermedias, mientras que la formación de microestructuras de equilibrio termodinámico como la ferrita y la perlita resulta propia de enfriamientos lentos.

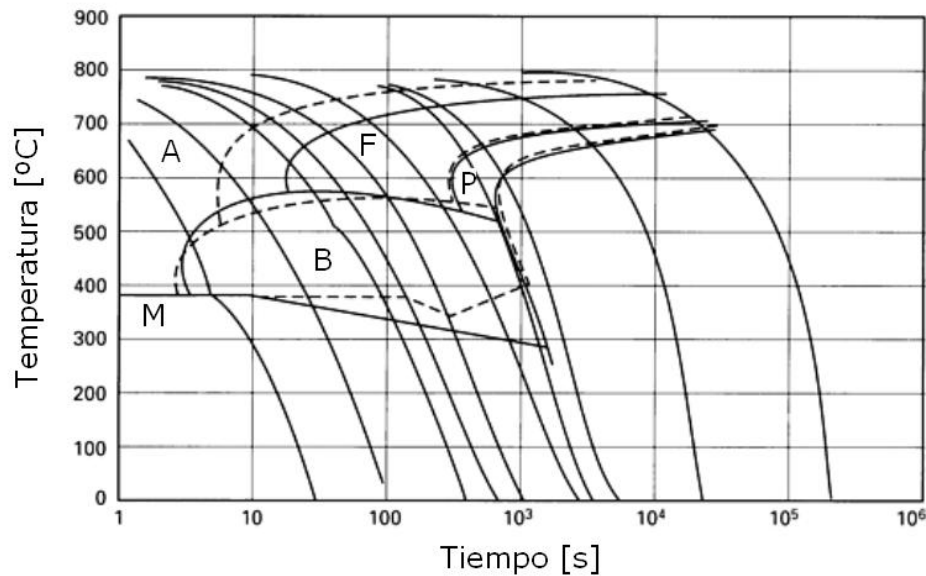


Fig. 1.6: Diagrama TEC de un acero AISI 4130 (0.30 % C, 0.64 % Mn, 1.0 % Cr y 0.24 % Mo).

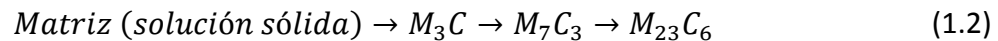
Usualmente se denomina velocidad crítica para la formación de martensita (V_m), a la velocidad de enfriamiento mínima que permite obtener una microestructura completamente martensítica en un acero determinado. Análogamente, la velocidad crítica para la formación de ferrita (V_α) es la velocidad de enfriamiento máxima que da lugar a una microestructura completamente ferrítica. Tanto la composición química de la matriz, como las condiciones de austenizado (tiempo y temperatura) y el tamaño de grano austenítico son factores que modifican las velocidades críticas de formación.

1.7. Efectos introducidos por otros aleantes

La adición de aleantes en un acero permite modificar sus cualidades mecánicas (tenacidad, dureza, deformación por termofluencia, etc) y de resistencia a la corrosión. Dicha adición trae aparejadas, a su vez, alteraciones en la cinética de formación y en la estabilidad de los componentes microestructurales del acero, así como también genera cambios en la composición y en el tipo de fases precipitadas.

El Ni, por ejemplo, es un elemento reconocido por producir la estabilización de la fase austenítica y por favorecer la obtención -mediante templado- de austenita metaestable a temperatura ambiente.

El agregado de Cr en concentración superior al 9 % se utiliza para elaborar aceros inoxidables, debido a la formación de una capa externa de óxido pasivante que protege al interior del material de la corrosión. El Cr también se encuentra asociado a la formación de precipitados del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 , donde M designa a las especies Fe y Cr. En este caso, el tipo de precipitación hallada depende tanto de la estabilidad termodinámica de cada uno de estos compuestos (es decir, de la tendencia del sistema a minimizar su energía libre de Gibbs) como de su cinética de formación. La secuencia normal de precipitación en aceros al cromo durante un revenido resulta



Esta secuencia indica que el carburo de tipo $M_{23}C_6$ posee la cinética de formación más lenta y es a la vez la fase termodinámicamente más estable.

A medida que aumenta la concentración de otros elementos aleantes, se forman precipitados diversos que compiten en estabilidad termodinámica con la cementita; este es el caso de los compuestos del tipo MX y M_2X , donde M es un elemento metálico y X es C o N.

Elementos aleantes como el Ni, el Cu y el P no forman precipitación y se mantienen completamente en solución sólida en la matriz, o bien -aunque en menor medida- en carburos y nitruros precipitados [3].

2. MOTIVACIÓN, ANTECEDENTES Y OBJETIVOS

2.1. Reactores de fisión de Generación IV

El aumento de la demanda energética mundial proyectada para el siglo XXI motivó la cooperación internacional en busca de satisfacer esa necesidad procurando la preservación del medioambiente. La energía nuclear se ha destacado en ese contexto debido a que permite generar una gran cantidad de potencia sin las emisiones de dióxido de carbono que acompañan el uso de combustibles fósiles y dado que cuenta con un rendimiento económico favorable.

Diez países, entre los que se encuentra la Argentina, han acordado en el marco del GIF (Foro Internacional de Generación IV), cooperar en la investigación y el desarrollo de una nueva generación de sistemas de energía nuclear llamada Generación IV. El objetivo de estos sistemas es la generación de energía abundante, segura y económicamente competitiva. Estos diseños deberían estar disponibles a partir del año 2030 para cuando finalizan las licencias de una gran cantidad de plantas nucleares actualmente operativas.

Los conceptos de los reactores de Generación IV involucran condiciones de operación que sobrepasan las experiencias habidas hasta el momento en plantas de energía nuclear incluyendo temperaturas elevadas, altas dosis de radiación y un ambiente corrosivo asociado al empleo de sodio o plomo líquidos como refrigerantes. En función de los conceptos propios de cada sistema, los aceros martensítico-ferríticos de alta temperatura con 9 % Cr han sido propuestos como materiales estructurales para distintas aplicaciones tanto dentro como fuera del núcleo del reactor, tal como se detalla en la Tabla 2.1 [9].

Sistema	Aceros martensítico-ferríticos 9 % Cr
Reactor rápido enfriado por gas (GFR)	Recipiente de presión, Circuito primario de refrigeración
Reactor rápido enfriado por plomo (LFR)	Envainado
Reactor rápido enfriado por sodio (SFR)	Envainado, Ductos
Reactor enfriado por agua supercrítica (SCWR)	Envainado, Recipiente, Ductos, Núcleo
Reactor de muy alta temperatura (VHTR)	Recipiente, Circuito primario

Tabla 2.1: Aplicaciones propuestas para los aceros martensítico-ferríticos con 9 % Cr en reactores de Generación IV.

2.2. Aceros con 9 % Cr

El agregado de Cr mejora notablemente la resistencia a la corrosión de los aceros mediante la formación de una capa estable de óxido superficial.

En aceros con bajo contenido de carbono, la presencia de Cr tiende a reducir el campo de fase austenítico y favorecer la formación de ferrita. El segundo efecto introducido por el Cr es la precipitación de carburos del tipo $M_{23}C_6$ y M_7C_3 ($M=Cr, Fe$) (ver diagrama de equilibrio Fe-0.1C-Cr, Fig. 2.1).

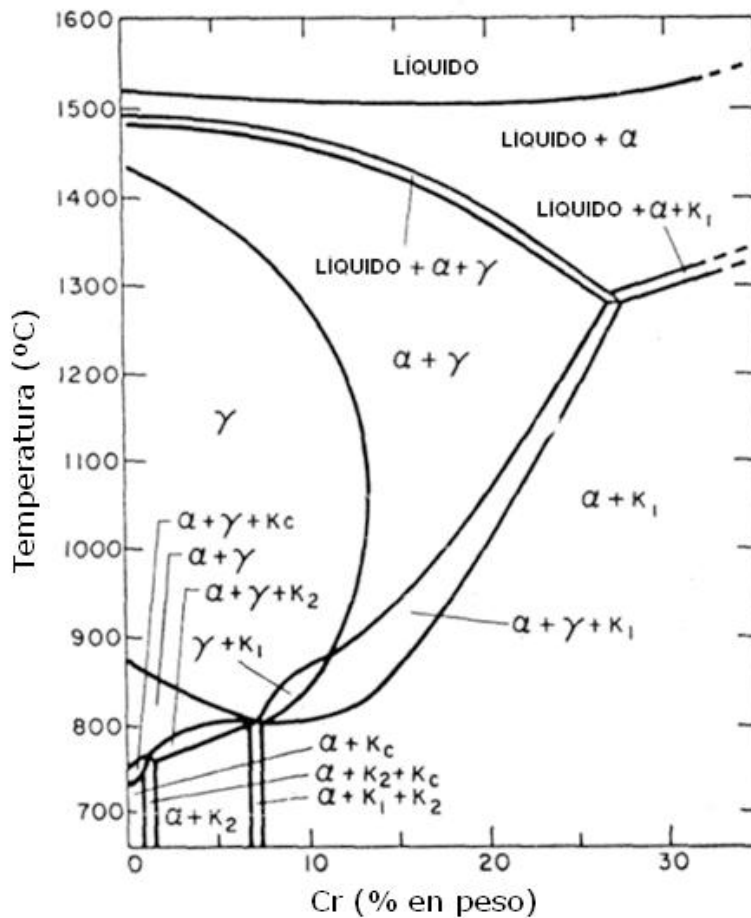


Fig. 2.1: Diagrama Fe-Cr con contenido de C de 0.1 %. (K_C : Fe_3C ; K_1 : $(Fe,Cr)_{23}C_6$; K_2 : $(Fe,Cr)_7C_3$) [10].

Como indica el diagrama Fe-Cr-0.1C, para porcentajes de 9 % Cr en peso la estructura de equilibrio por debajo de 800 °C es ferrítica con carburos $M_{23}C_6$.

Al temprar este tipo de aceros desde temperaturas cercanas a 1100 °C se obtiene una microestructura metaestable martensítica con poca precipitación y donde los elementos aleantes permanecen en solución sólida. Sin embargo, al realizar un posterior revenido en el rango de 550-750 °C, se produce precipitación de carburos con la secuencia de formación descrita en ec. (1.2) [3].

Los aceros industriales al 9 % Cr suelen tener también contenidos de otros aleantes minoritarios como Mo, V, W, Ti y Nb.

Los elementos Ti y Nb tienen una baja solubilidad en austenita por lo que desde temperaturas cercanas a 1050 °C forman precipitación del tipo MX (M=Nb, Ti; X=C, N). Dado que el Ti y el Nb tienen una baja tasa de difusión en la matriz del acero (vinculada con su mayor radio atómico), los precipitados del tipo MX nuclean formando una dispersión fina y termodinámicamente estable de partículas que anclan las dislocaciones de la matriz y permiten aumentar su resistencia mecánica.

Elementos como Mo, V y W han sido detectados como constituyentes, junto con Cr y Fe, de precipitados de tipo $M_{23}C_6$. Por su tamaño, las partículas de $M_{23}C_6$ no contribuyen a propiedades tales como la resistencia a la termofluencia, aunque retardan el engrosamiento de los listones martensíticos mediante la estabilización de sus bordes [11].

Las fases minoritarias precipitadas frecuentemente en aceros con 9 % Cr se detallan en la Tabla 2.2. Los sitios de nucleación correspondientes fueron estudiados en tratamientos de revenido.

Precipitación		Estructura Cristalina	Sitios de nucleación
M_3C	(M=Fe, Cr, Mn)	Ortorrómbica	<i>In situ</i> , EBGA, BLM
M_2X	(M=Cr, Nb, Ti; X=C, N)	Trigonal	Dislocaciones, BLM
M_7C_3	(M=Cr, Fe)	Trigonal	<i>In situ</i>
$M_{23}C_6$	(M=Cr, Fe, Mo, W, V)	FCC	EBGA, BLM
MX	(M=Nb, Ti; X=C, B)	FCC	Dislocaciones, EBGA

Tabla 2.2: Tipo de precipitación frecuente en aceros al 9 % Cr. (*In situ*: Interfase entre la matriz y precipitación preexistente, EBGA: Ex-borde de grano austenítico, BLM: bordes de listón martensítico) [12].

Como se puede ver, los sitios de nucleación coinciden con defectos de la matriz donde el arreglo cristalino presenta un ordenamiento y una densidad de empaquetamiento menor. Estas características favorecen la difusión atómica de los aleantes, promoviendo la nucleación y el crecimiento de fases precipitadas.

2.3. Aceros ASTM A335 P92

Los aceros de grado P92 pertenecen a la familia de aceros martensítico-ferríticos con 9 % en peso de Cr. Fueron desarrollados por la compañía Nippon Steel en los años 90 en base a la modificación del acero P91 mediante la reducción de 1 a 0.5 % Mo y el agregado de 1.8 % W y 0.002 % B, lo que dio lugar a un aumento de su tensión de rotura y su resistencia a la termofluencia aventajando a otros aceros de aplicación similar [13,14].

Luego de un normalizado, los aceros P92 presentan una microestructura martensítica que posteriormente es revenida para mejorar su ductilidad y su resistencia al impacto. Poseen temperaturas de servicio de hasta 650 °C y cuentan con buenas propiedades mecánicas y de resistencia a la termofluencia y a la oxidación que han sido demostradas en diversas publicaciones [15,16].

Todavía hay escasa información sobre los efectos que la radiación neutrónica produce en aceros P92. Estudios realizados en otros aceros martensítico-ferríticos con 9 % Cr detallan la evolución de los cambios microestructurales (hinchado, segregación y precipitación) inducidos por los desplazamientos atómicos generados por neutrones de alta energía [17].

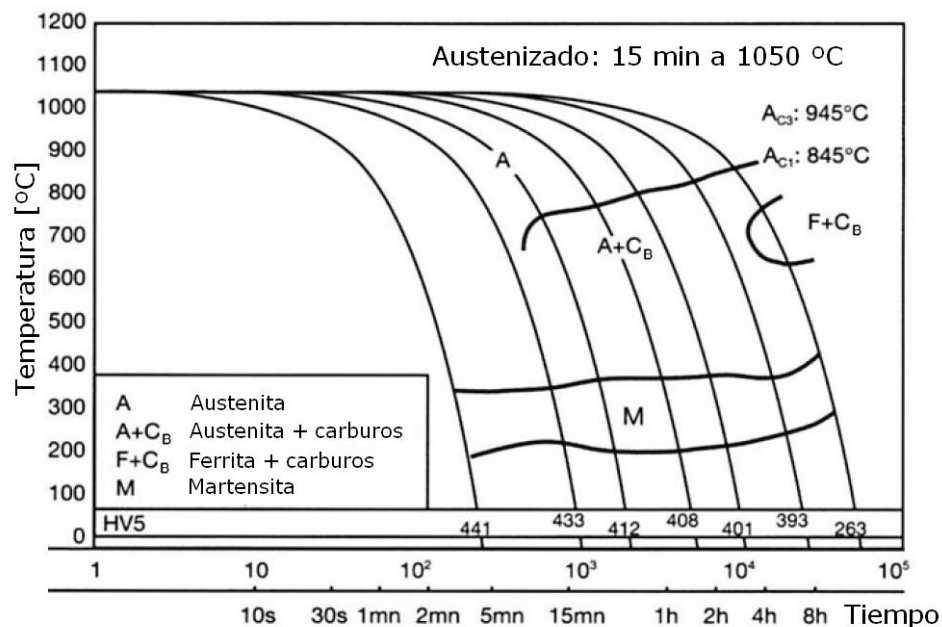


Fig. 2.2: Diagrama TEC del acero P92. Las velocidades de enfriamiento comprenden un rango entre 18000 °C/h y 100 °C/h [18]. (HV: dureza Vickers).

El diagrama TEC del acero P92 ha sido informado para algunas condiciones de austenización y tamaños de grano austenítico [18,19,20], aunque la región de bajas velocidades de enfriamiento se encuentra aún bajo estudio. En la zona analizada hasta el

momento presenta tres campos de fase principales, esto es, austenita (A) + carburos (C_B), ferrita (F) + C_B , y martensita (M) + C_B (ver Fig. 2.2).

2.4. Objetivo del presente trabajo

En este trabajo se estudió el comportamiento en transformación y la evolución microestructural de un acero ASTM A335 P92 en ciclos de enfriamiento continuo. Las condiciones de austenizado fueron de 1050 °C durante 30 minutos y los posteriores enfriamientos a velocidad constante se realizaron en un rango comprendido entre 300 y 15 °C/h.

El estudio de las transformaciones de fase de este acero es importante debido a que permite determinar rangos de velocidades de enfriamiento requeridos industrialmente para asegurar la obtención de determinada microestructura final. Asimismo, este análisis aporta información sobre la estabilidad termodinámica de las fases que presenta el material.

La determinación y caracterización de las fases presentes en las muestras obtenidas se llevó a cabo mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, espectroscopía Mössbauer y difracción de rayos X.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES - FUNDAMENTOS

Las técnicas de caracterización utilizadas comprendieron el análisis dilatométrico realizado *in situ* durante el tratamiento térmico, seguido del estudio de la microestructura resultante a partir de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

3.1. Dilatometría

La dilatometría consiste en la medición de la contracción o expansión de un sólido en el transcurso de un programa térmico que incluye segmentos de calentamiento, enfriamiento y mantenimiento isotérmico. Permite deducir información relativa a la evolución estructural de los materiales en función de la temperatura y del tiempo. Esta técnica se utiliza para identificar cambios de fase, disolución o precipitación de fases minoritarias y permite el posterior trazado de diagramas de equilibrio y diagramas TEC.

Al calentar un material se produce un aumento de su energía interna que incrementa la amplitud de oscilación y las separaciones medias de sus átomos. Este aumento de las distancias interatómicas medias se vincula clásicamente con la temperatura a partir de un factor de proporcionalidad dado por el coeficiente de dilatación. En particular, el coeficiente de dilatación lineal (α_L) se define según

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha_L \Delta T \quad (3.1)$$

donde Δl es la dilatación, l es la longitud inicial y ΔT es la variación de temperatura.

Al mismo tiempo, muchos materiales son susceptibles de evolucionar estructuralmente en función de la temperatura a través de transformaciones polimórficas, reacciones invariantes, transformaciones de segundo orden, etc. Estas distintas formas de evolución se encuentran asociadas a cambios en la estructura cristalina o en la estructura electrónica y se traducen en alteraciones del coeficiente de dilatación del material o de las dimensiones macroscópicas de la probeta sometida al ensayo [21].

A modo ilustrativo, la Fig. 3.1 muestra un ejemplo donde el cambio de volumen específico vinculado a una transformación en la estructura cristalina da lugar a una anomalía en la tendencia de dilatación entre las temperaturas T_1 y T_2 .

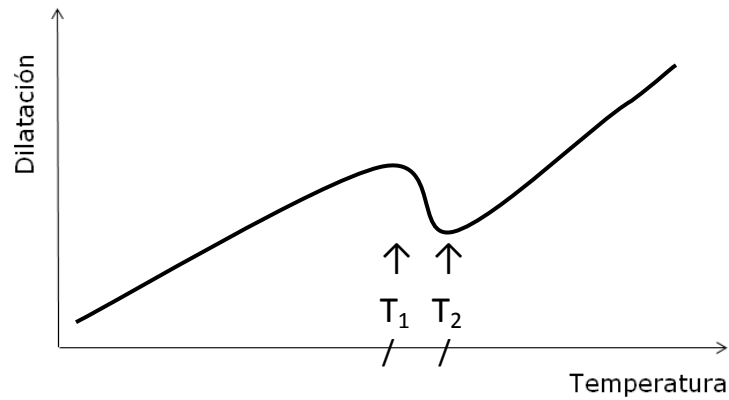


Fig. 3.1: Curva dilatométrica que presenta una anomalía en la tendencia de dilatación.

3.2. Microscopía óptica

Tras una adecuada preparación superficial de las muestras, la microscopía óptica aplicada a la metalografía permite caracterizar microestructuras a partir de la observación de bordes de grano, bordes entre fases, inclusiones y evidencias de deformaciones mecánicas [22].

Los principios de funcionamiento de la técnica consisten en la utilización de luz visible para producir una imagen magnificada de un objeto. Un microscopio compuesto (Fig. 3.2a) cuenta con dos lentes, el ocular y el objetivo, que producen una magnificación total (M) de la imagen dada por el producto de la magnificación introducida por cada lente:

$$M = M_{obj} \cdot M_{oc} \quad (3.2)$$

Los componentes fundamentales en la formación de la imagen son la lente del objetivo que colecta la luz dispersada por el espécimen y forma una imagen magnificada en un plano cercano al ocular; y la lente del condensador, que focaliza la luz del iluminador en una pequeña área del espécimen. En el microscopio metalográfico, la iluminación se realiza incidiendo sobre el espécimen y colectando luego la luz reflejada (Fig. 3.2b).

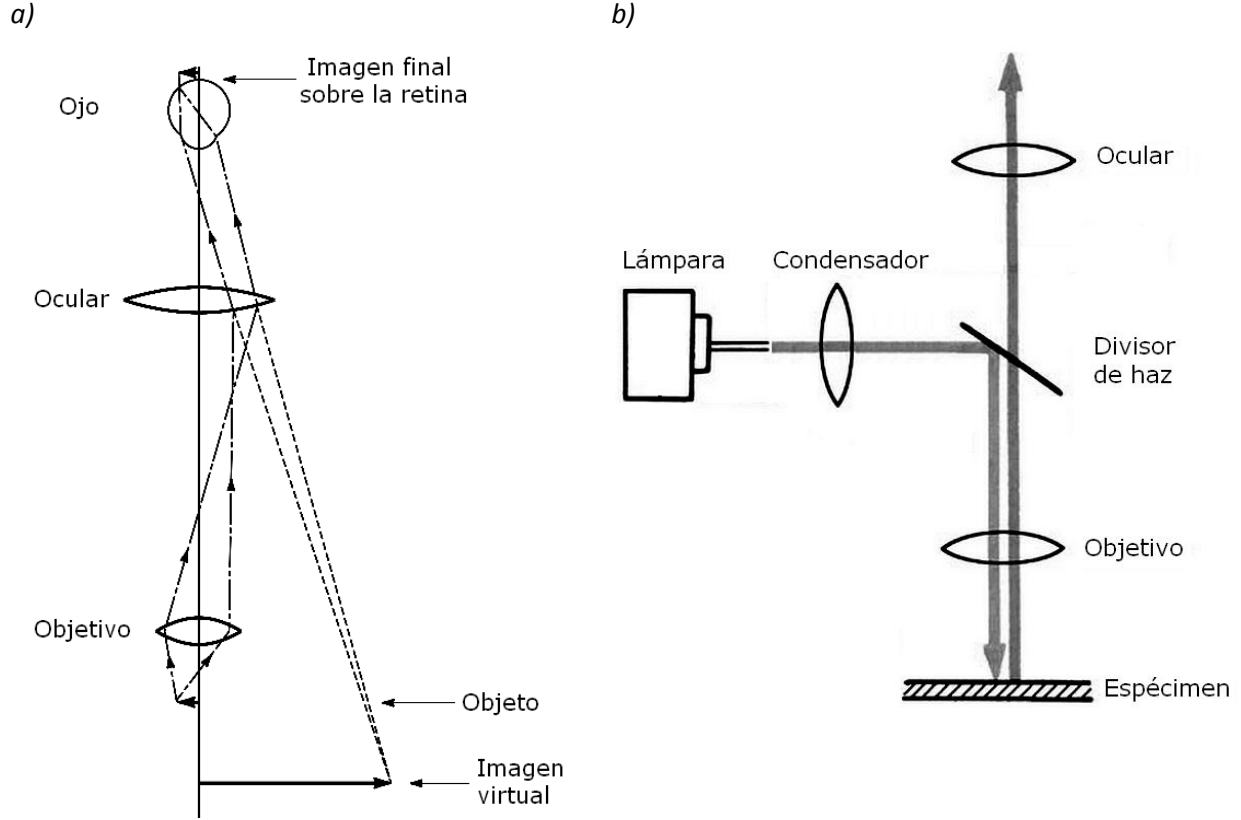


Fig. 3.2: a) Principio de formación de imágenes del microscopio óptico. b) Esquema de iluminación de microscopio metalográfico.

El fenómeno de difracción limita la resolución espacial máxima que pueden alcanzar las técnicas de microscopía. Basándose en el criterio de Rayleigh para resolver dos patrones consecutivos de difracción se deduce que la resolución espacial máxima (R) está dada por

$$R = \frac{0.61\lambda}{NA}, \quad (3.3)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente, NA es la apertura numérica y el factor 0.61 proviene de la función de Bessel que describe el ancho de la campana central de difracción. La apertura numérica

$$NA = n \sin(\theta) \quad (3.4)$$

se vincula con el índice de refracción del medio entre la lente y el espécimen (n) y con el ángulo (θ) del cono de luz aceptada por la lente del objetivo. En el caso de un microscopio compuesto, $NA = (NA_{\text{objetivo}} + NA_{\text{condensador}})/2$.

El límite práctico de θ es 70 °, mientras que el índice de refracción vale 1 en aire y se puede aumentar hasta 1.52 al usar aceites de inmersión. Estas consideraciones llevan a una resolución máxima de unos 200 nm al utilizar un microscopio óptico que opera con longitudes de onda en el rango visible [23].

3.3. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

La microscopía electrónica utiliza un haz de electrones con energías en el rango de 5-30 keV para incidir sobre la muestra. En ese rango de energías la longitud de onda del electrón es de unos 10 pm, lo que da lugar a una resolución espacial limitada ya no por difracción sino por el diámetro del haz de electrones. La técnica posee además una elevada profundidad de campo -dada por la baja divergencia del haz- que supera a la microscopía óptica. Aplicada a la metalografía, la microscopía electrónica de barrido permite estudiar microestructuras con buena resolución espacial y profundidad de campo, así como identificar morfologías de fases minoritarias.

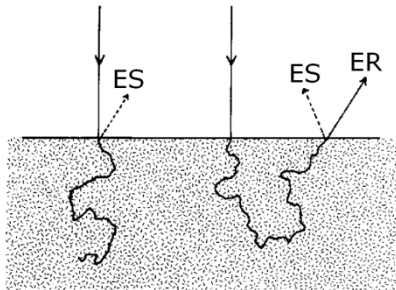
Al interactuar con materiales sólidos algunos electrones resultan retrodispersados debido a colisiones elásticas con los núcleos atómicos. Otros electrones sufren colisiones inelásticas en las que pierden una cantidad significativa de energía. Este tipo de colisiones dan lugar a la generación de electrones secundarios, electrones Auger, rayos X continuos y característicos, radiación en un amplio espectro (IR-visible-UV) y vibraciones fonónicas y plasmónicas.

Los electrones secundarios se generan por desprendimiento debido a la interacción del haz con orbitales atómicos externos. Poseen energías del orden del eV, notablemente menores a la energía de los electrones incidentes y retrodispersados. Debido a que provienen de regiones próximas a la superficie de la muestra son utilizados para reconstruir su imagen topográfica (ver Fig. 3.3 a y b). Dicha reconstrucción topográfica se basa en barrer la muestra con el haz electrónico y relacionar las variaciones en la señal detectada de electrones secundarios con el ángulo de inclinación entre la superficie del espécimen y el haz incidente [24].

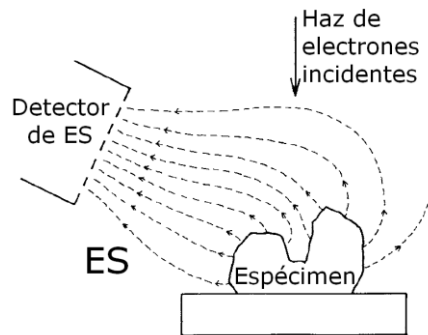
En analogía con el microscopio óptico, el haz de electrones generado con un cañón se focaliza con dos bobinas o lentes condensadoras (Fig. 3.3 c). Una tercer bobina permite localizar el haz y realizar el barrido de la superficie. Además del detector de electrones

secundarios, los equipos suelen contar con un espectrómetro de rayos X para obtener información composicional del material.

a)



b)



c)

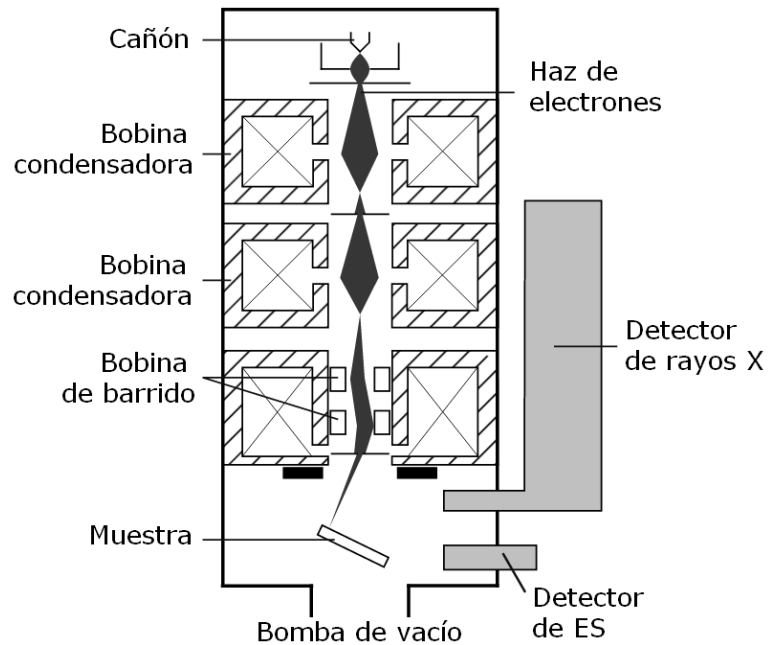


Fig. 3.3: a) Esquema de la producción de electrones retrodispersados (ER) y del desprendimiento de electrones secundarios (ES) en la superficie de una muestra. b) Trayectorias recorridas por los ES utilizados para la reconstrucción topográfica de la superficie. c) Esquema de los distintos componentes de un microscopio electrónico de barrido.

En particular, la **microscopía electrónica de barrido por emisión de campo** utiliza un cañón de electrones de cátodo frío. Este tipo de cañones consta de un cátodo de tungsteno de unos 100 nm del cual se desprenden electrones mediante campos eléctricos elevados sin utilización de mecanismos térmicos. El haz de electrones incidentes resulta de menor diámetro y mayor densidad de corriente, lo que mejora la resolución espacial hasta 5 nm y disminuye el ruido de las imágenes obtenidas [25].

3.4. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización de materiales que permite determinar parámetros de red de estructuras cristalinas, identificar fases y obtener además información sobre microdeformaciones y tamaños y orientaciones de granos de muestras policristalinas. Se basa en el análisis del patrón de difracción generado por la dispersión de un haz de rayos X incidente sobre una muestra.

Cuando las ondas dispersadas se encuentran en fase, se cumple la condición de interferencia constructiva. La ley de Bragg, dada por

$$\lambda = 2d \sin(\theta), \quad (3.5)$$

describe la condición para que ocurra interferencia constructiva para una familia de planos cristalinos separados por una distancia d e irradiados con un haz monocromático de rayos X (ver Fig. 3.4a). En dicha ecuación λ y θ son respectivamente la longitud de onda y el ángulo de la radiación incidente [26].

La distancia interplanar d se encuentra vinculada con los vectores $\vec{r}^*$ de la red recíproca del cristal según la ecuación

$$d_{hkl} = \frac{1}{|\vec{r}_{hkl}^*|}, \quad (3.6)$$

donde h , k y l son los índices de Miller. Esta relación permite obtener los parámetros de la red cristalina a partir de los máximos de Bragg hallados experimentalmente. Por ejemplo, en una celda cúbica con parámetro de red a la distancia interplanar sigue la forma

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.7)$$

Los distintos índices de Miller determinan los sucesivos órdenes de máximos de difracción.

En un policristal, los granos contienen cristales orientados aleatoriamente, lo que da lugar a conos de difracción en las posiciones angulares de máximos de Bragg (Fig. 3.4 b). En la geometría de medición de Bragg-Brentano (Fig. 3.4 c), se trabaja en un plano que interseca el cono longitudinalmente. El haz de rayos X proveniente de un tubo (T) es colimado sobre la muestra a analizar en un punto (O). Variando el ángulo θ , se obtiene el patrón de difracción del material, que se mide con un detector de rayos X (D).

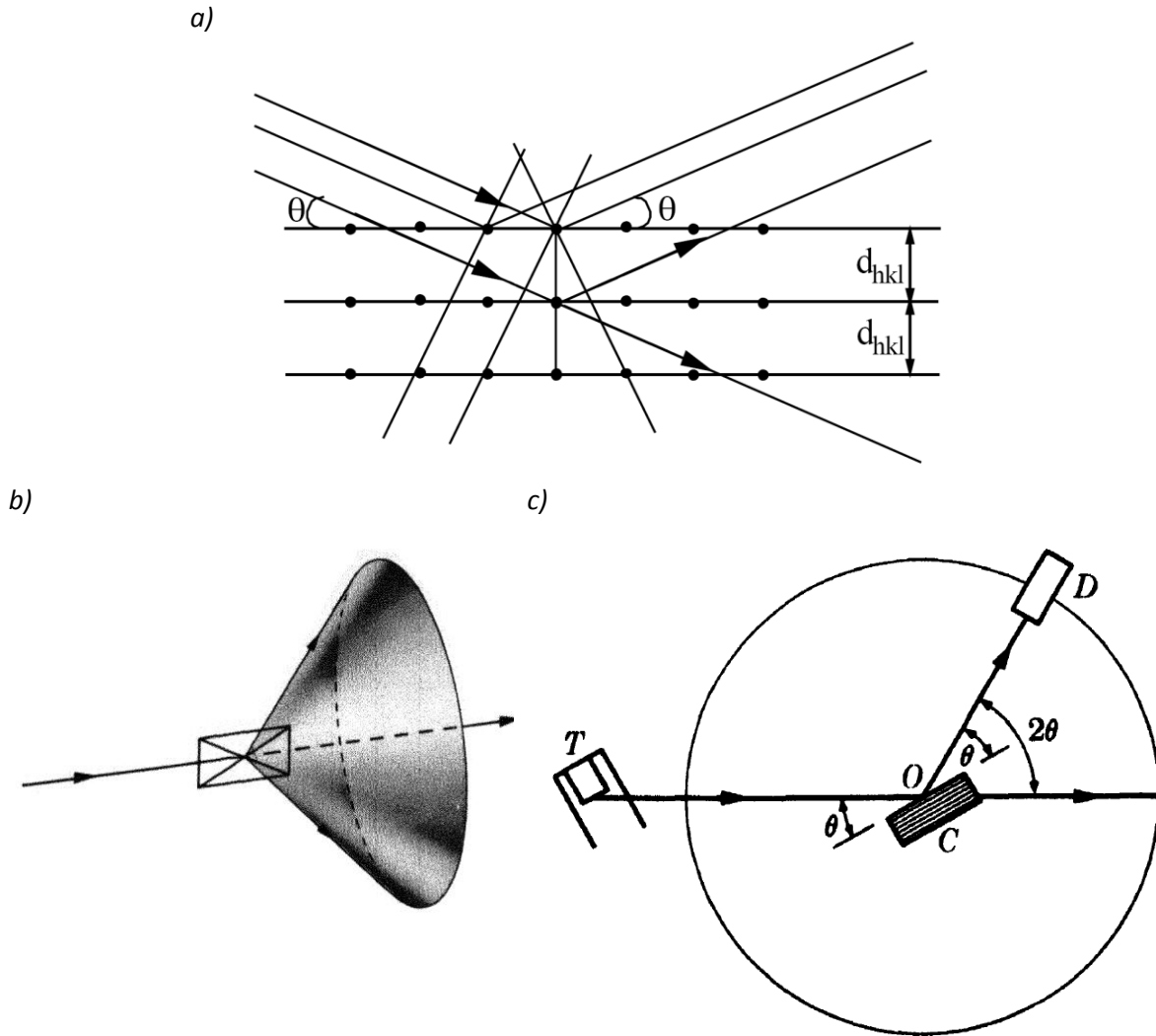


Fig. 3.4: a) Interferencia de ondas dispersadas por los átomos en el interior del cristal. b) Cono de difracción de muestra policristalina. c) Geometría de Bragg-Brentano

El patrón de difracción de rayos X es sensible al tamaño de cristal debido a que el ancho angular de los máximos de difracción es resultado de la interferencia destructiva de las ondas que no se encuentran en fase, provenientes de las contribuciones de los planos internos del cristal. De esta manera, una disminución del tamaño del dominio cristalográfico genera un ensanchamiento de los picos de difracción según la ecuación

$$B = \frac{0.9 \lambda}{t \cos(\theta)}, \quad (3.8)$$

donde B es el ancho del pico a mitad de altura (en radianes) y t es el diámetro del cristal. Esta contribución al ensanchamiento de líneas es apreciable cuando el tamaño del cristal es menor a 1000 Å, debido al ancho propio de la fuente de emisión de rayos X.

Otras características de los materiales que se evidencian en el patrón de difracción son la orientación preferencial (textura) y las microdeformaciones. La presencia de textura da lugar a variaciones en la amplitud de los distintos órdenes de difracción dependiendo de la dirección del haz incidente con respecto a la muestra. Las microdeformaciones y macrodeformaciones producen, respectivamente, ensanchamientos y desplazamientos de los picos de difracción [27].

3.4.1. Refinamiento Rietveld

Los patrones de difracción producidos por muestras policristalinas, usualmente presentan superposición de picos correspondientes a las distintas fases. Como resultado, la señal medida es la suma de diferentes contribuciones, a las que se suma un fondo continuo vinculado a la interacción de los rayos X con la muestra o con el soporte (debido a la presencia de fases amorfas, fluorescencia, etc). A partir del ajuste de los datos experimentales se pueden identificar las características de posición, intensidad y perfil (ancho y forma) propias de cada pico que constituye el patrón de difracción.

El refinamiento Rietveld, desarrollado por Hugo Rietveld en 1969 [28], es una técnica que permite determinar con precisión los parámetros estructurales de una muestra a partir de la construcción de una curva teórica que ajuste el patrón de difracción experimental mediante el método de cuadrados mínimos.

Cada punto del patrón de difracción (y_i^{obs}) es considerado en el factor a minimizar

$$R = \sum w_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2, \quad (3.9)$$

donde w_i es un peso estadístico. La intensidad teórica,

$$y_i^{calc} = y_i^F + \sum_{k=1}^n G_{ik} I_k, \quad (3.10)$$

posee una componente de fondo y_i^F y n contribuciones debidas a la superposición de picos de difracción de intensidad I_k y perfil G_{ik} ($k=1, \dots, n$).

El perfil de los picos generalmente se modela con una función pseudo-Voigt, dada por la combinación lineal (refinable) de una función gaussiana y una lorentziana.

La intensidad de los picos de difracción de una fase en una muestra policristalina depende de múltiples factores como el porcentaje de cada fase presente en la muestra, y los efectos de textura. Otros parámetros que afectan la intensidad de línea son la multiplicidad de cada pico, el factor de estructura, el factor de Lorentz, el factor de temperatura y la absorción de la muestra en función del ángulo de incidencia [27].

3.4.2. Bondad del ajuste

Un parámetro frecuente para evaluar la bondad de un refinamiento Rietveld es el error residual pesado

$$R_{wp} = \frac{\sum w_{2\theta_i} (I_{2\theta_i}^{obs} - I_{2\theta_i}^{calc})^2}{\sum w_{2\theta_i} (I_{2\theta_i}^{obs})^2}, \quad (3.11)$$

que computa la dispersión entre la intensidad calculada y la intensidad medida en el punto correspondiente a cada posición angular $2\theta_i$, pesada por un factor $w_{2\theta_i} = 1/I_{2\theta_i}^{obs}$. De esta manera, el parámetro toma en cuenta los puntos tanto de baja como de alta intensidad. Se considera un buen ajuste cuando $R_{wp} \approx 0.1$ [27].

3.5. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer permite extraer información química, magnética y estructural de los sólidos a partir del análisis de variaciones en los niveles energéticos nucleares de un átomo sonda. Dichas variaciones son generadas por interacciones eléctricas y magnéticas entre el núcleo de dicho átomo y su entorno.

Aplicada al estudio de materiales, la técnica permite, entre otras cosas, identificar fases presentes, obtener información sobre el arreglo atómico y determinar temperaturas de Curie o Néel.

La técnica se basa en el fenómeno de emisión y absorción resonante de un rayo gamma sin pérdida de energía por retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico, y fue descubierto en 1957 por Rudolph Mössbauer.

La absorción resonante (Fig. 3.5 a) ocurre cuando hay solapamiento entre la banda de emisión y la banda de absorción en las transiciones energéticas entre un estado excitado y el fundamental de dos núcleos. En términos energéticos, se debe cumplir que la energía de retroceso (E_R) que, por conservación del momento lineal y la energía, acompaña la emisión y la absorción de un rayo gamma sea mucho menor al ancho de línea (Γ) de la transición nuclear ($2E_R \ll \Gamma$). En el caso de átomos libres, el efecto de retroceso reduce las posibilidades de resonancia (Fig. 3.5 b) [29].

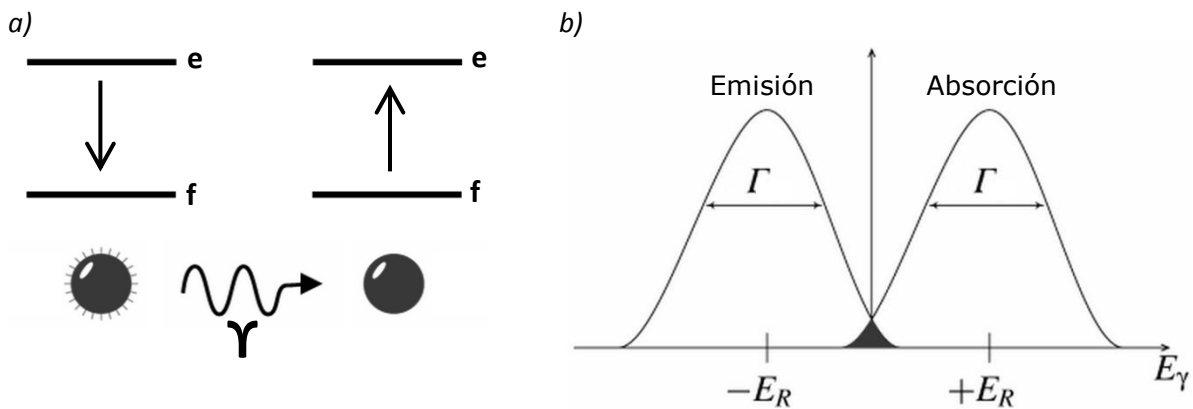


Fig. 3.5: a) Esquema de absorción resonante en la transición nuclear entre el nivel fundamental (f) y el excitado (e) de dos núcleos. b) Superposición entre líneas de emisión y de absorción nucleares en átomos libres que se encuentran desplazadas debido a la energía de retroceso (E_R).

En un sólido, en cambio, el retroceso no afecta al átomo que emite o absorbe debido a que se encuentra ligado a la estructura del mismo. Puede ocurrir sin embargo, transferencia energética mediante la excitación de modos vibracionales de la red. Dado que estos modos poseen energías cuantizadas que pueden expresarse en términos de múltiplos enteros de $\hbar\omega$ (donde ω es la frecuencia fonónica del material) una de las condiciones necesarias para que se produzca el efecto Mössbauer es que la energía E_R sea menor a $\hbar\omega$.

La fracción de eventos que ocurren sin excitación fonónica (eventos resonantes), se describe mediante el denominado factor de Lamb-Mössbauer

$$f = e^{-k^2 \langle x^2 \rangle}, \quad (3.12)$$

donde $k = E_\gamma / \hbar c$ es el número de onda del rayo gamma emitido (o absorbido) y $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud cuadrática media vibracional del emisor (o absorbente).

La expresión para $\langle x^2 \rangle$ en sólidos reales puede ser muy compleja, por lo que generalmente se recurre a modelos como el de Debye, en el cual $\langle x^2 \rangle$ muestra su dependencia con el cociente T/θ_D de forma sencilla, donde $\theta_D = \hbar \omega_D / k_B$ es la temperatura de Debye, ω_D es la frecuencia de Debye y k_B la constante de Boltzmann [30].

De esta manera, la ec.(3.12) se puede reescribir

$$f = e^{-\frac{E_\gamma^2 F(T/\theta_D)}{(\hbar c)^2}}, \quad (3.13)$$

siendo F una función que depende del factor T/θ_D . La forma funcional de esta ecuación, explica el elevado factor de Lamb-Mössbauer que posee, por ejemplo, el Fe^{57} , debido a su energía de emisión gamma relativamente baja (14.4 keV) y su temperatura de Debye por encima de temperatura ambiente (470 K).

Dado que en un sólido los efectos de ensanchamiento térmico sobre la transición nuclear son despreciables, el ancho Γ de los picos de emisión y absorción se encuentra determinado por el principio de incertidumbre de Heisemberg

$$\Gamma \tau \geq \hbar, \quad (3.14)$$

dando lugar a una línea espectral de forma lorentziana. La transición de 14.4 keV del Fe^{57} , con una vida media τ de 270 días, posee entonces un ancho de línea natural de 5×10^{-9} eV. Esto determina la resolución energética excepcional de 1 en 10^{12} que posee la técnica de espectroscopía Mössbauer.

Si bien hay otros isótopos, como el Sn^{119} y el I^{129} , que permiten observar el efecto Mössbauer, el Fe^{57} es el átomo sonda utilizado más frecuentemente debido a la larga vida media de su estado excitado, su elevado factor de Lamb-Mössbauer y su gran abundancia en la naturaleza.

En general, los entornos de los núcleos de la fuente y de la muestra a estudiar (absorbente) son distintos por lo que sus energías de transición nuclear también lo son.

Este hecho se debe tener en cuenta para que ocurra el solapamiento implicado en la absorción resonante. Frecuentemente, la diferencia energética entre las transiciones nucleares de la fuente y del absorbente es provista por efecto Doppler

$$\Delta E = \frac{v}{c} E_0. \quad (3.15)$$

Esto es, impartiendo velocidades (v) sobre la fuente de radiación gamma se logra obtener corrimientos energéticos (ΔE) respecto de la energía de emisión en reposo (E_0).

La discriminación en energía que conforma el espectro Mössbauer se realiza teniendo en cuenta la velocidad que fue impartida instante a instante sobre la fuente. Basta con utilizar rampas de velocidades del orden de los mm/s para poder observar las variaciones en las energías de transición causadas por las interacciones hiperfinas, del orden de 10^{-8} eV. Por conveniencia, la escala de energía de un espectro Mössbauer se expresa en función de la velocidad de la fuente.

3.5.1. Interacciones hiperfinas

Las interacciones hiperfinas surgen por la presencia de campos eléctricos y magnéticos generados por los electrones del átomo Mössbauer y por otros átomos vecinos. Estos campos interactúan con la distribución de carga y el momento dipolar magnético del núcleo Mössbauer perturbando así sus niveles energéticos. La perturbación generada sobre el espectro de absorción de la muestra bajo estudio es descripta por los denominados parámetros hiperfinos: corrimiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ) y campo magnético hiperfino (B) (ver Fig. 3.6).

Interacciones monopolar y cuadrupolar eléctricas

La interacción electrostática entre la densidad de carga nuclear $\rho_n(r)$ y el campo coulombiano del núcleo $V(r)$ puede expresarse según la expansión de Taylor

$$E_{el} = V_0 \int \rho_n dx^3 + \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho_n x_i dx^3 + \frac{1}{2} V_{ij} \int \rho_n x_i x_j dx^3 + \dots \quad (3.16)$$

donde V_0 es el campo electrostático evaluado en el centro de carga del núcleo y $V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0$.

El primer término no es relevante para el análisis ya que representa la energía del núcleo considerado como una carga puntal. El segundo, por su parte, se anula dado que los núcleos no poseen momento dipolar eléctrico. En el tercer término, la integral sobre la densidad de carga nuclear se puede reescribir como

$$\int \rho_n x_i x_j dx^3 = \frac{1}{3} \int \rho_n r^2 dx^3 + \frac{1}{3} \int \rho_n (3x_i x_j - r^2) dx^3. \quad (3.17)$$

La integral que conforma el primer término de la suma es el radio nuclear cuadrático medio ($\langle R^2 \rangle$), mientras que la segunda equivale al momento cuadrapolar nuclear (Q). Ambos términos dan lugar, respectivamente, al corrimiento isomérico y al desdoblamiento cuadrapolar.

Corrimiento isomérico

Debido al tamaño finito del núcleo, su interacción con la densidad de carga electrónica de los orbitales s genera un corrimiento en el espectro de absorción denominado **corrimiento isomérico** (δ). Este corrimiento surge de la diferencia de radio nuclear cuadrático medio $\langle R^2 \rangle$ entre el estado fundamental (f) y el excitado (e) y de la diferencia de densidad electrónica $e \cdot |\Psi_s(0)|^2$ entre la fuente (F) y el absorbente (A).

$$\delta = \frac{2}{3} \pi Z e^2 \{ |\Psi_s(0)_A|^2 - |\Psi_s(0)_F|^2 \} \{ \langle R_e^2 \rangle - \langle R_f^2 \rangle \}, \quad (3.18)$$

donde Z es el número atómico y e la carga del electrón. La Fig. 3.6 a muestra un esquema de los niveles energéticos fundamental y excitado del átomo fuente y del átomo absorbente, con energías E_F y E_A respectivamente; esa diferencia energética genera el desplazamiento del espectro de absorción.

El corrimiento isomérico permite entre otras cosas extraer información sobre el estado de oxidación y la electronegatividad del átomo Mössbauer. A causa del apantallamiento generado por los electrones de las capas de valencia sobre los electrones de orbitales s , el Fe^{2+} tiene mayor corrimiento isomérico que el Fe^{3+} . A su vez ambos son mayores que el del Fe^0 (hierro metálico).

Desdoblamiento cuadrupolar

El momento cuadrupolar nuclear describe el apartamiento de la simetría esférica de la distribución de carga del núcleo. Adoptando z como el eje de simetría principal, el momento cuadrupolar Q sigue la forma

$$eQ = \int \rho_n(z^2 - x^2) dx^3. \quad (3.19)$$

El **desdoblamiento cuadrupolar** (Δ) proviene de la interacción entre el momento cuadrupolar y el gradiente de campo eléctrico generado por las cargas de los ligandos que rodean al átomo Mössbauer. Esta interacción genera una separación en dos de la línea de absorción nuclear

$$\Delta = \frac{e^2 Q V_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}. \quad (3.20)$$

El desdoblamiento depende del gradiente de campo eléctrico generado (V_{zz}) así como del parámetro de asimetría ($\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$) que describe el apartamiento del gradiente de la simetría cilíndrica alrededor del eje principal z . Un esquema del desdoblamiento se muestra en la Fig. 3.6 b, teniendo en cuenta que el estado fundamental ($I=1/2$) del Fe^{57} posee $Q=0$. En muestras policristalinas donde no hay una orientación preferencial, la relación de intensidad de las líneas cuadrupolares es de 1:1.

Dado que Q es constante para un isótopo dado, variaciones en Δ provienen de cambios en el gradiente de campo eléctrico. El momento cuadrupolar aporta entonces información acerca de estados de oxidación, números de coordinación, distorsiones en la red, etc.

Interacción dipolar magnética

Campo magnético hiperfino

El desdoblamiento magnético ocurre debido a la interacción del dipolo magnético nuclear con un campo magnético (efecto Zeeman nuclear). Esta interacción genera un desdoblamiento en $2I+1$ niveles con desplazamientos energéticos E_m

$$E_m = -g_N \mu_N B m_I, \quad (3.21)$$

donde g_N es el factor nuclear de Landé, μ_N el magnetón nuclear, B el **campo magnético hiperfino**, y $m_I = -I, -I+1, \dots, I-1, I$ la proyección del espín nuclear. El esquema de la Fig. 3.6 c muestra el desdoblamiento de niveles energéticos en el estado fundamental y el estado

excitado del absorbente para el caso del Fe^{57} . Dichos estados poseen respectivamente $I=1/2$ e $I=3/2$. Debido a las reglas de selección de las transiciones nucleares, este desdoblamiento da lugar a seis transiciones posibles. Para una muestra policristalina sin campo externo aplicado, la relación de intensidades de las líneas es 3:2:1.

El desdoblamiento magnético permite conocer el valor del campo magnético efectivo que actúa sobre el núcleo. Generalmente, el término de contacto de Fermi es la fuente principal del campo magnético interno. Proviene de una densidad neta de espines *up* o *down* en el orbital *s*, que son polarizados por electrones de valencia desapareados. [29]

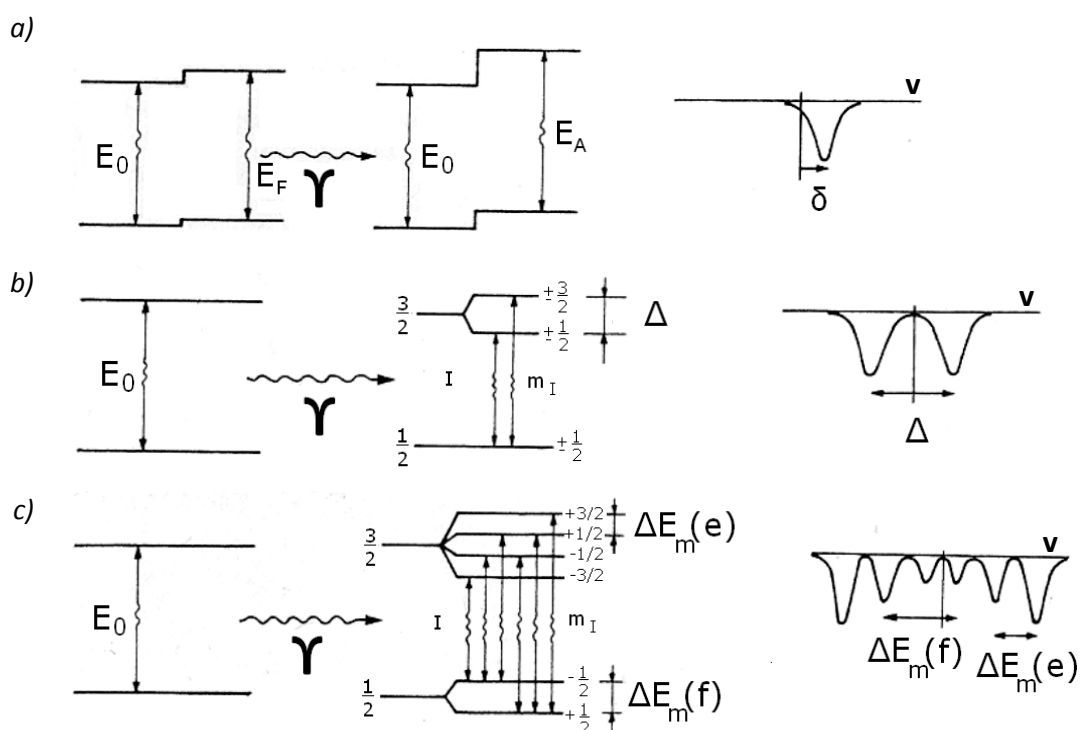


Fig. 3.6: Efecto de las interacciones nucleares hiperfinas sobre las transiciones nucleares y sobre el espectro Mössbauer medido. a) Corrimiento isomérico. b) Desdoblamiento cuadrupolar. c) Desdoblamiento magnético.

Interacciones combinadas

En muchas sustancias magnéticas la posición de los átomos de Fe se aparta de la simetría cúbica, lo que genera la superposición de un desdoblamiento cuadrupolar con un desdoblamiento magnético. Cuando el desdoblamiento cuadrupolar es pequeño, se puede tratar como una perturbación a primer orden de la interacción magnética. En ese caso, se

genera un desplazamiento de las cuatro líneas internas respecto de las dos líneas externas del sexteto magnético, denominado **corrimiento cuadrupolar** ($2\varepsilon_Q$)

$$2\varepsilon_Q = \Delta(3\cos^2\theta - 1)/2, \quad (3.22)$$

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

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se detallan los procedimientos experimentales llevados a cabo y las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de las muestras.

4.1. Descripción del material estudiado

La caracterización experimental se llevó cabo sobre probetas de 25 x 6 x 6 mm³ maquinadas a partir de un tubo de acero ASTM A335 P92 de 73 mm de diámetro interno, 9.53 mm de espesor de pared y 40 cm de largo. El maquinado se realizó de manera tal que la dirección principal de las probetas coincidiera con la dirección de laminación del tubo.

En la Tabla 4.1 se detalla la composición química según el certificado del fabricante [31]. En condición de recepción (estado metalúrgico inicial) el acero presenta un tratamiento de normalizado a 1060 °C durante 20 minutos y un revenido a 780 °C durante 1 hora.

Elemento	Porcentaje (en peso)
C	0.13
Si	0.24
Mn	0.46
P	0.016
S	0.004
Cr	8.72
Mo	0.38
Ni	0.17
Al	0.010
Nb	0.06
V	0.20
N	0.050
B	0.002
W	1.63
Fe	87.9

Tabla 4.1: Composición en peso de acero P92.

4.2. Tratamientos térmicos

Los tratamientos térmicos se realizaron en un dilatómetro (Adamel modelo DHT 60) que permite monitorear la dilatación de la probeta en función del tiempo y de la temperatura.

El dilatómetro (ver Fig. 4.1) se compone de un horno tubular con elemento calefactor de SiC, que contiene un soporte de alúmina donde se coloca la probeta en dirección del eje principal (largo). Las dimensiones de la probeta se escogieron en base al tamaño de la zona de temperatura uniforme del horno; al mismo tiempo, se tuvo en cuenta que la dilatación de una probeta es más apreciable cuanto mayor es su dimensión inicial (ec. (3.1)).

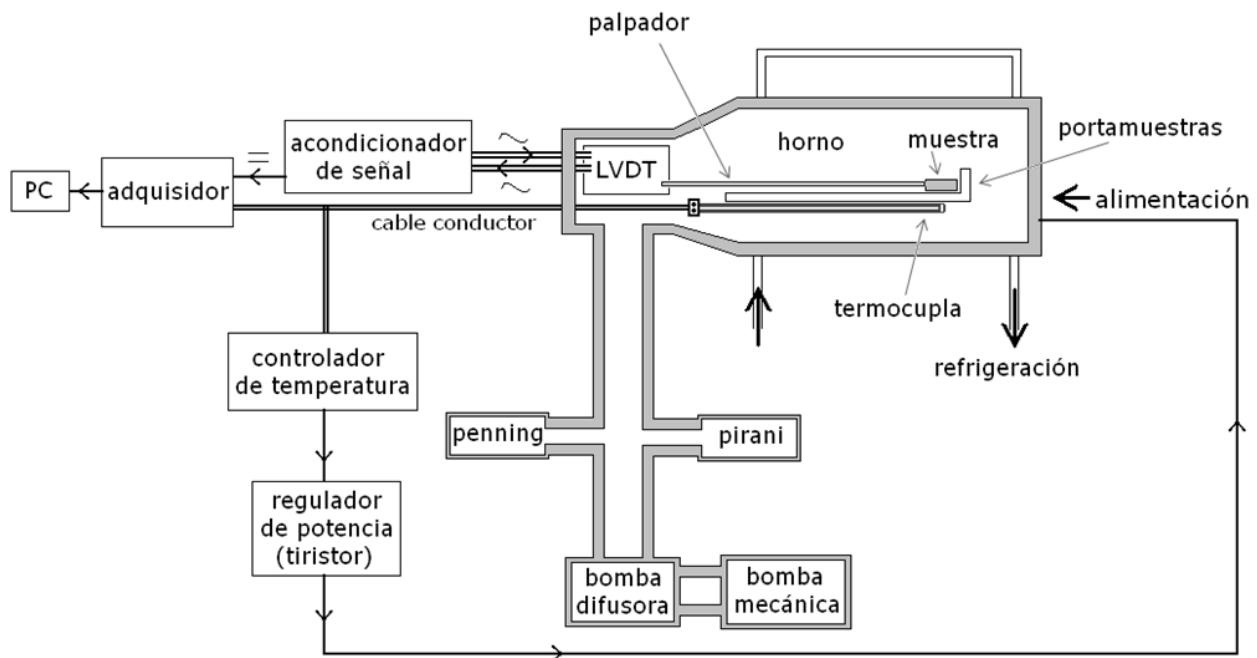


Fig. 4.1: Componentes del dilatómetro.

Un palpador (también de alúmina) proporciona el contacto mecánico entre la probeta y el núcleo de un LVDT -transformador diferencial de variación lineal- (Omega modelo LD310HT). La señal del LVDT (2.5 kHz), de amplitud proporcional al desplazamiento de su núcleo, es rectificada y amplificada mediante un módulo electrónico. La señal dilatométrica se encuentra conformada por contribuciones de la probeta y del palpador y el soporte de alúmina. No obstante, dado que ese material no experimenta transiciones de fase sólida en el rango de temperaturas analizado, no interfiere en el estudio de las transformaciones de fase de la muestra.

La resolución de la señal dilatométrica es de 1 mV que, en base a la calibración del LVTD, corresponde a un desplazamiento de unos 2 μm .

La temperatura del horno se midió con una termocupla S (PtRh 10%-Pt) que se encuentra fija al soporte de alúmina y próxima a la muestra.

La determinación del perfil de temperaturas, y en particular, de la zona de temperatura uniforme del horno se realizó mediante el desplazamiento de una segunda termocupla S de referencia (calibrada con una incerteza de 1 $^{\circ}\text{C}$) a lo largo de la dirección horizontal. Se trabajó con el horno operando a una temperatura máxima en el entorno de 1060 $^{\circ}\text{C}$, a presión atmosférica para facilitar el desplazamiento de la termocupla y sin presencia de probeta. Esta experiencia permitió determinar la zona uniforme en temperaturas, donde la variación resultó menor a 3 $^{\circ}\text{C}$ en esas condiciones. A su vez, se compararon las temperaturas registradas por las dos termocuplas, encontrando que la termocupla fija al soporte presenta un apartamiento en temperaturas menor a 1 $^{\circ}\text{C}$ en relación a la termocupla calibrada. Estas consideraciones determinan una incerteza de ± 5 $^{\circ}\text{C}$ en las mediciones posteriores de temperatura de la probeta.

Las instrucciones para la realización de los ciclos térmicos se ingresaron en un controlador de temperatura que produce una señal de control a partir de un algoritmo PID (ver Apéndice) realimentado por la señal de la termocupla. La salida del controlador es una señal analógica de 0-20 mA que ingresa en un regulador de potencia cuyo componente principal es un tiristor, el cual alimenta la resistencia calefactora del horno.

El dilatómetro posee además un circuito de refrigeración por agua corriente que se mantiene accionado en forma constante. Esta refrigeración permite alcanzar una velocidad de enfriamiento de hasta 300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, que se encuentra limitada por la capacidad de resistencia al choque térmico de los componentes cerámicos del horno.

Se comenzó utilizando un controlador de temperatura Coreci modelo Microcor III P que presentó una falla en el componente eléctrico que funcionaba como referencia fría de la termocupla. Por esta razón fue reemplazado por un controlador Novus modelo N1200 que se utilizó en los ensayos restantes (correspondientes a velocidades de enfriamiento entre 90 y 15 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$).

La determinación de los parámetros PID se realizó en forma empírica de manera de aumentar la estabilidad de las rampas de calentamiento y enfriamiento. En el segmento

inicial de cada uno de los tratamientos térmicos se partió con una banda proporcional (*BP*) cercana al 8 %, valor que fue disminuido a medida que se lograba controlar la inercia térmica del horno. Los parámetros utilizados fueron $BP=2.5\%$, $T_I=32\text{ min}$, $T_D=2\text{ s}$; y $BP=2\%$, $T_I=10\text{ min}$, $T_D=15\text{ s}$, respectivamente para los dos controladores.

Los ciclos térmicos se realizaron en vacío de aproximadamente 10^{-6} torr para prevenir la decarburización de las muestras; este proceso se produce por reacción con el hidrógeno u oxígeno presentes en el aire y es favorable a temperaturas superiores a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ [32].

Para generar el vacío se utilizó una bomba difusora en conjunto con una bomba mecánica. La presión se monitoreó con sensores tipo Pirani para valores superiores a 10^{-3} torr y tipo Penning para valores inferiores. Durante todo el tratamiento térmico, el circuito de agua refrigeró también dos camisas metálicas, situadas en ambos extremos del tubo del horno y cuya función es proteger los “O rings” que proveen la estanqueidad requerida por el sistema de vacío.

Los valores de temperatura y de dilatación de las probetas se registraron utilizando un módulo digitalizador de 12 bits (Novus LogBox modelo IP65) con intervalos de adquisición de 15 s. (En el caso del enfriamiento a $15\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ se aumentó el intervalo de adquisición a 30 s para no sobrepasar la capacidad de almacenamiento del digitalizador).

Los tratamientos térmicos constaron de tres etapas: calentamiento a $300\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ hasta $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$, mantenimiento en fase austenítica a esa temperatura durante 30 minutos y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente a velocidad constante. Las velocidades de enfriamiento utilizadas fueron de 300, 200, 140, 120, 110, 100, 90, 70, 50, 25 y $15\text{ }^{\circ}\text{C/h}$.

En base a la información dilatométrica y a la observación metalográfica se encontró que como resultado de los enfriamientos, las muestras presentaron microestructuras martensítica, ferrítica o mixta. Se seleccionaron entonces cuatro ejemplares representativos de estos campos de fase, para aplicar las técnicas de caracterización restantes. Las muestras elegidas correspondieron a las velocidades de enfriamiento de 300 (microestructura completamente martensítica), 100, 50 (microestructura mixta) y $15\text{ }^{\circ}\text{C/h}$ (microestructura completamente ferrítica).

Para caracterizar las muestras, tanto en estado de recepción (sin tratar térmicamente) como las probetas ensayadas se realizó un corte transversal con un disco de diamante (Struers MD10 0.4 mm de espesor).

Una de las dos mitades se reservó para las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Con la otra mitad se preparó el absorbente para realizar las mediciones de espectroscopía Mössbauer.

4.3. Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

4.3.1. Preparación de muestras

Desbaste y pulido

Cada muestra se cortó longitudinalmente y se incluyó dentro de un cilindro de PVC de 32 mm de diámetro y 10 mm de alto de forma tal que la región interna de la probeta, descubierta por el corte longitudinal, resultara expuesta para su pulido (ver Fig. 4.2). La inclusión fue realizada mediante una resina autocurable (Subiton).

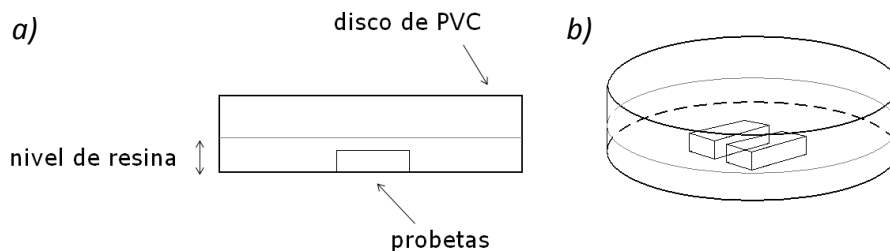


Fig. 4.2: Esquema transversal (a) y tridimensional (b) de la inclusión realizada en resina.

Las dimensiones de la inclusión influyen en la comodidad de la manipulación durante las siguientes etapas de desbaste y pulido. Se trabajó con inclusiones más anchas que altas para prevenir la formación de facetas que se producen durante el pulido al inclinar el plano de desbaste.

Luego de su inclusión, las probetas fueron desbastadas con una secuencia de papeles abrasivos de SiC de granulometrías 220, 320, 400 y 600 (equivalente a un tamaño de partículas de 66, 36, 23.6 y 16 μm , respectivamente). El desbaste se realizó en discos rotatorios utilizando agua corriente a modo de lubricante y refrigerante.

Entre un papel y otro la muestra se rotó 90 ° para visualizar en forma más clara la remoción de las rayas debidas al papel anterior.

Posteriormente, se realizó un pulido con paños embebidos en pasta de diamante de 6 y de 1 µm. Para ello se emplearon pulidoras rotatorias y se utilizó etilenglicol como lubricante. Durante el pulido, las muestras se movieron en sentido contrario al giro de la pulidora para evitar las marcas del tipo “cola de cometa” que se producen al desprenderse inclusiones¹ de la superficie del material. Durante esta etapa se suprimieron progresivamente las rayas debidas al desbaste hasta obtener una superficie especular.

Ataque químico

El ataque químico consiste en un proceso de corrosión controlada que ocurre cuando una solución química entra en contacto con el metal. Debido a sus heterogeneidades químicas o físicas algunas zonas del metal toman un comportamiento anódico y otras, catiónico. Como resultado de las reacciones de oxidación y reducción potenciadas por el electrolito, las regiones anódicas son las que sufren desgaste. De esta manera, el ataque permite revelar los bordes de grano, diferenciar fases e identificar inclusiones [33,34]. La determinación de los reactivos a utilizar y del tiempo de exposición se realiza en forma empírica, de manera de optimizar el revelado de las distintas fases que componen la muestra y evitando la sobreexposición [35].

Los reactivos utilizados fueron Vilella (ácido clorhídrico 20 ml, ácido pícrico 10 mg y alcohol etílico 100 ml) y Nital (ácido nítrico 2 ml y alcohol etílico 98 ml).

El ataque se realizó mediante sumersión en el reactivo. Se utilizó Vilella para atacar las muestras martensíticas (30 segundos de exposición) y las muestras mixtas preferencialmente martensíticas (25 s). Las muestras ferríticas o mixtas con alta proporción de ferrita se atacaron con una solución de Nital 50 % - Vilella 50 % (30 s).

4.3.2. Microscopía óptica

Se utilizó un microscopio metalográfico (Olympus modelo BX 60M) con aumentos de 50, 100, 200 y 500 X. Dicho equipo, cuenta con una cámara CCD (Nova modelo D3-01) que permite adquirir las micrografías.

¹ En este caso se hace referencia a la segunda acepción de la palabra “inclusión”, ver Glosario p. 5.

Para estimar el porcentaje de ferrita de las muestras que resultaron mixtas (martensítico-ferríticas) se tomaron 15 campos de $280 \times 210 \mu\text{m}^2$ a 500 X. El área ferrítica de cada campo se midió utilizando la herramienta *MagicWand* del software de análisis de imagen ImageProPlus v6.0 [36], que permite seleccionar y delimitar regiones basándose en similitudes de coloración y cambios en la intensidad.

4.3.3. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

Previo a la observación en el microscopio electrónico las muestras fueron desincluidas de la resina para asegurar una buena conducción de electrones, evitándose así fenómenos de carga de los especímenes a observar.

Las micrografías electrónicas de barrido por emisión de campo se realizaron en un microscopio Carl Zeiss NTS modelo SUPRA 40 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA). Se operó con un voltaje de aceleración de 5 kV y una distancia de trabajo de 1.7 mm. El rango de aumentos utilizados fue de 3000 a 200000 X.

4.4. Difracción de rayos X

Para medir el patrón de difracción de rayos X, se optó por utilizar las muestras en forma masiva. Esta elección permite obtener información microestructural que resultaría perdida en el caso de usar muestras en estado de polvo. A su vez, la preparación de muestras asociada resulta menos invasiva. Este último factor es relevante ya que la energía introducida por la fricción al realizar limaduras podría generar la descomposición de fases metaestables, por ejemplo, como la austenita. Como desventaja, al utilizar la condición masiva, los efectos de textura resultan más pronunciados.

4.4.1. Preparación de muestras

La distancia de penetración de los rayos X en una muestra del tipo de acero bajo estudio es usualmente de una decena de μm . Por esta razón, es necesario remover cualquier deformación superficial introducida por los pasos previos de desbaste o pulido, mediante un tratamiento superficial final que no introduzca deformaciones mecánicas residuales y permita generar una superficie lisa.

Pulido electrolítico

El pulido electrolítico fue el proceso utilizado para remover las deformaciones superficiales introducidas en pasos anteriores de desbaste y pulido mecánico. Consiste en la disolución anódica de las irregularidades de la superficie en una celda electrolítica (ver Fig. 4.3).

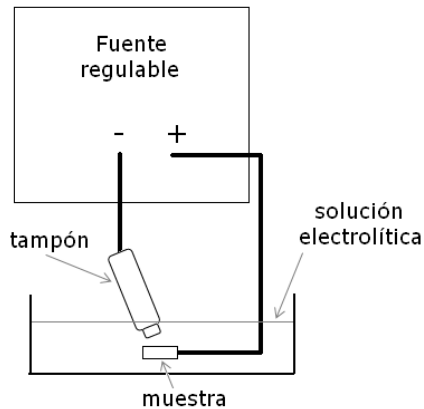


Fig. 4.3: Celda de pulido electrolítico

En el arreglo experimental utilizado la probeta fue conectada al borne positivo (+) de una fuente regulable (50 V/3 A), de manera de actuar como ánodo de la celda electrolítica. El cátodo (-) de la celda fue un tampón metálico desplazado a lo largo de la superficie de la probeta para lograr un pulido uniforme.

El electrolito utilizado consistió en una solución 90-10 de butil cellosolve en ácido perclórico. Se operó a 33 V y con corrientes menores a 0.5 A durante 3 minutos para todas las muestras. Antes de comenzar cada pulido, se refrigeró el electrolito en una heladera debido a que los resultados del electropulido son sensibles a la temperatura.

Existen diversas hipótesis sobre el mecanismo del proceso de pulido electrolítico, basadas en el rol de una capa viscosa que se forma en la proximidad de la superficie anódica [37]. Según la teoría formulada por Jacquet [38], el espesor de la capa viscosa es mayor en los valles, y es menor en las protuberancias de la superficie del material. Como esta capa tiene una viscosidad y una resistividad eléctrica mayor que el resto del electrolito, la densidad de corriente resulta mayor en las protuberancias tendiendo a uniformizar la superficie del metal.

Los valores de tensión y corriente necesarios para lograr el pulido deseado se obtienen en base a la curva característica (ver Fig. 4.4) de cada material. El equilibrio entre la velocidad de formación y la difusión de la película viscosa se alcanza en la región C-D que es la zona óptima para realizar el pulido [35].

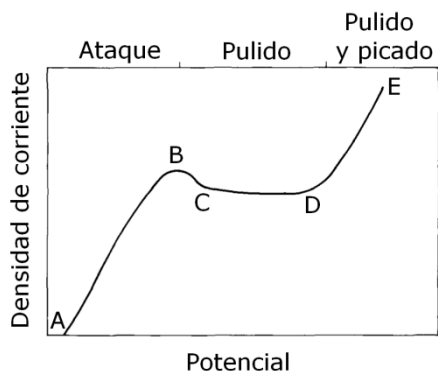


Fig. 4.4: Curva característica típica utilizada para determinar los voltajes óptimos de electropulido.

4.4.2. Experiencias realizadas

Las estructuras cristalinas presentes se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Se utilizó para ello un difractómetro (Panalytical Empyrean) perteneciente a la Gerencia de Área de Investigación y Aplicaciones No Nucleares de CNEA (GAIyANN).

Las mediciones se realizaron en geometría de Bragg-Brentano (Fig. 4.5) utilizando un filtro de níquel para transmitir la radiación Cu-K α (1.54060 Å y 1.54443 Å) y filtrar la radiación Cu-K β (1.39225 Å) generadas por el tubo de rayos X.

El haz dispersado se hizo incidir sobre un monocromador plano de grafito para discriminar y eliminar las contribuciones debidas a la fluorescencia que resulta de la interacción de la radiación Cu-K α con el hierro de la muestra.

El rango de 2θ comprendió los ángulos entre 35 y 120 °, medidos con un paso de 0.026 °.

La muestra se posicionó con su dirección principal paralela al haz. Para analizar la posibilidad de efectos de textura se realizaron mediciones adicionales colocando la muestra perpendicular al haz incidente.

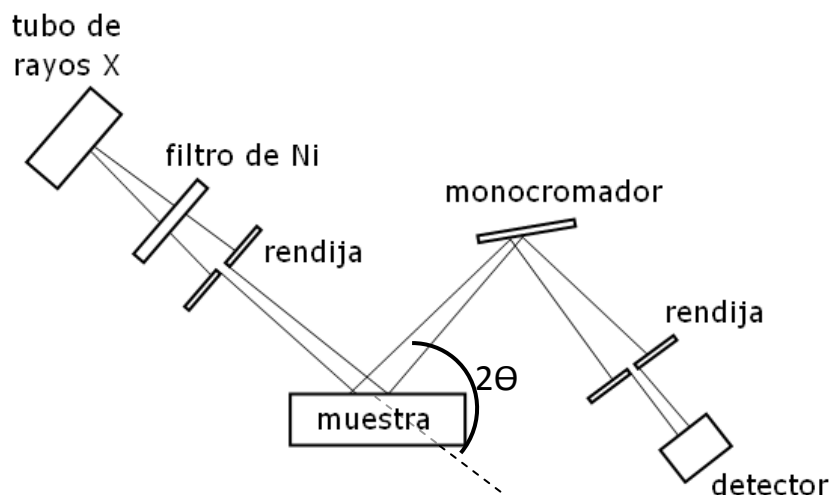


Fig. 4.5: Dispositivo para la medición del patrón difracción de rayos X.

4.4.3. Refinamiento Rietveld

Los refinamientos Rietveld de los patrones de difracción medidos se realizaron utilizando el software MAUD [39].

Como se adelantó en el capítulo de Técnicas Experimentales-Fundamentos, este programa de refinamiento considera una función pseudo Voigt para modelar los picos de difracción. Además, trata separadamente la contribución instrumental y la contribución propia de la muestra al ensanchamiento de picos.

La contribución instrumental (dada por la fuente de radiación, la geometría utilizada, y el tamaño de las rendijas) aumenta con la posición angular (2θ) y se modela con el polinomio de Cagliotti

$$H^2 = U \operatorname{tg}^2(\theta) + V \operatorname{tg}(\theta) + W, \quad (4.1)$$

donde H es el semiancho del pico a mitad de altura y U , V y W son coeficientes refinables.

Para caracterizar la respuesta instrumental se utilizó un patrón de silicio. Dado que este material patrón posee un tamaño de grano suficientemente grande como para descartar efectos de ensanchamiento “físico” de pico, permite identificar la contribución instrumental al ancho de los picos de difracción. Sobre la base de la función instrumental obtenida, se realizaron los refinamientos de las otras muestras.

El ensanchamiento “físico” de los picos de cada muestra analizada, por su parte, se computó a partir del modelo de Popa [40]. Este modelo, basado en los fundamentos de la ecuación (3.8), describe la dependencia del ancho de línea causado por el tamaño de cristalito (dominio cristalográfico) y las microdeformaciones en función de los índices h , k , l de Miller, para cada grupo de simetría de Laue.

Dado que en un refinamiento Rietveld hay un gran número de soluciones matemáticas que ajustan los datos experimentales, es necesario utilizar una estrategia cuidadosa de refinamiento.

En primer lugar se indicaron las fases propuestas para el ajuste y se especificaron sus grupos espaciales, las posiciones atómicas de Wyckoff y sus números de ocupación. Se asignó un valor inicial de los parámetros de red (en base a los informados en la referencia [41]). En cuanto al modelo microestructural, se propusieron valores iniciales para los tamaños de cristalito de las distintas fases presentes, estimados a partir de la observación metalográfica previa.

Con respecto a las condiciones experimentales, se indicó el tipo de radiación utilizada, Cu- $K\alpha_1$ (1.5406 Å) y Cu- $K\alpha_2$ (1.5445 Å) con un peso de 1.0 y 0.5 respectivamente.

Los ciclos sucesivos de refinamiento consistieron en:

- 1) Refinamiento de los parámetros de escala de las distintas fases y del fondo. El fondo fue ajustado en base a un polinomio de grado 4 (grado mínimo suficiente para modelar su forma).
- 2) Refinamiento de los parámetros de red. En este paso se ajustó la posición de los picos de difracción.
- 3) Refinamiento de parámetros de microestructura (tamaño de cristalito y microdeformaciones). Esta etapa permite el ajuste del ancho de los picos. Se utilizó una versión a orden cero del modelo de Popa que considera cristalitos de forma esférica.
- 4) Agregado de efectos de textura arbitraria. Permite ajustar las variaciones de intensidad entre distintos picos de una misma fase, debida a efectos de textura. Esta corrección no involucra ningún modelo estructural sino que asigna valores de intensidad arbitrarios de modo de ajustar los datos experimentales. El recurso de textura arbitraria debe utilizarse

con precaución dado que puede falsear las fracciones de fase calculadas por el programa sobre la base del refinamiento, especialmente en los casos de superposición de picos.

Los ajustes fueron finalizados al lograr la convergencia del parámetro de bondad de ajuste.

4.5. Espectroscopía Mössbauer

4.5.1. Preparación de muestras

En un experimento Mössbauer, el espesor ideal para la muestra es aquel que asegure obtener un espectro bien definido en el menor tiempo posible. Los absorbentes se prepararon de acuerdo con el análisis teórico desarrollado por G. Long para optimizar la relación señal-ruido bajo la aproximación de absorbente delgado, lo que asegura una forma de línea lorentziana [42]. En dicha aproximación se presentan dos casos extremos para la estimación del espesor óptimo:

- Absorbente compuesto por elementos livianos: en ese caso la relación que maximiza el cociente señal ruido es

$$\tilde{t} = \frac{2}{\mu_e}. \quad (4.2)$$

La variable $\tilde{t}$ es el espesor másico del absorbente -en unidades g/cm^2 -, que se relaciona con el espesor t -en unidades de cm - según la relación $\tilde{t} = \rho t$. Por su parte, μ_e es el coeficiente másico de absorción electrónica del material. Se calcula como la suma de los coeficientes ($\mu_{e,i}$) de los elementos que componen el material multiplicados por su fracción en masa (f_i): $\mu_e = \sum_i f_i \mu_{e,i}$.

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

$$\tilde{t} = \frac{1}{\mu_e}. \quad (4.3)$$

Como el acero bajo estudio está compuesto de elementos de masa variable, para realizar los cálculos se consideró un promedio entre la relación óptima para elementos pesados y para elementos livianos ($\tilde{t} = \frac{3/2}{\mu_e}$).

Según los coeficientes de absorción tabulados en la referencia [42] y según las fracciones másicas de la Tabla 4.1, el coeficiente másico de absorción electrónica del acero P92 es de aproximadamente $64 \text{ cm}^2/\text{g}$. Dado que la densidad del acero es de unos 7.7 g/cm^3 [43], el espesor óptimo resultaría de aproximadamente $30 \text{ }\mu\text{m}$. Por la dificultad que conlleva confeccionar láminas tan delgadas sin producir deformaciones en el material, se optó por trabajar en formato de polvo utilizando un portamuestras de volumen fijo.

Los portamuestras se confeccionaron en lucite en forma cilíndrica con un diámetro de 14 mm y una altura de 0.7 mm . Considerando ese volumen fijo, se determinó que la masa óptima de material era de 34 mg . El polvo se obtuvo utilizando una lima con recubrimiento de diamante para evitar contaminar la muestra con hierro. Posteriormente el polvo se mezcló de manera homogénea con un material transparente a los rayos gamma (azúcar impalpable) hasta completar el volumen del portamuestras en forma compacta.

4.5.2. Experiencias realizadas

Las mediciones de espectroscopía Mössbauer se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un espectrómetro convencional en geometría de transmisión.

Se utilizó una fuente de Co^{57} en matriz de Rh (actividad inicial 30 mCi ; vida media 270 días) cuya secuencia de decaimiento radiactivo involucra la emisión de fotones de 14.4 keV con un 90% de efectividad y un ancho de línea de 0.103 mm/s , originados por el decaimiento del isótopo Fe^{57} desde el estado excitado $I=3/2$ al estado fundamental $I=1/2$.

Como se observa en la Fig. 4.6, la fuente se montó sobre un banco óptico solidaria a un transductor de velocidades (Wissel MA-260) que comunica la velocidad Doppler a la misma. Sobre el banco se colocó el absorbente sujeto a un soporte de aluminio con recubrimiento de plomo. Este recubrimiento evita el paso de los rayos gamma que no atraviesan el absorbente.

La detección de los rayos gamma transmitidos por el absorbente se realizó mediante un contador proporcional gaseoso (LND modelo 45431) con eficiencia del 90% en la detección para 14.4 keV .

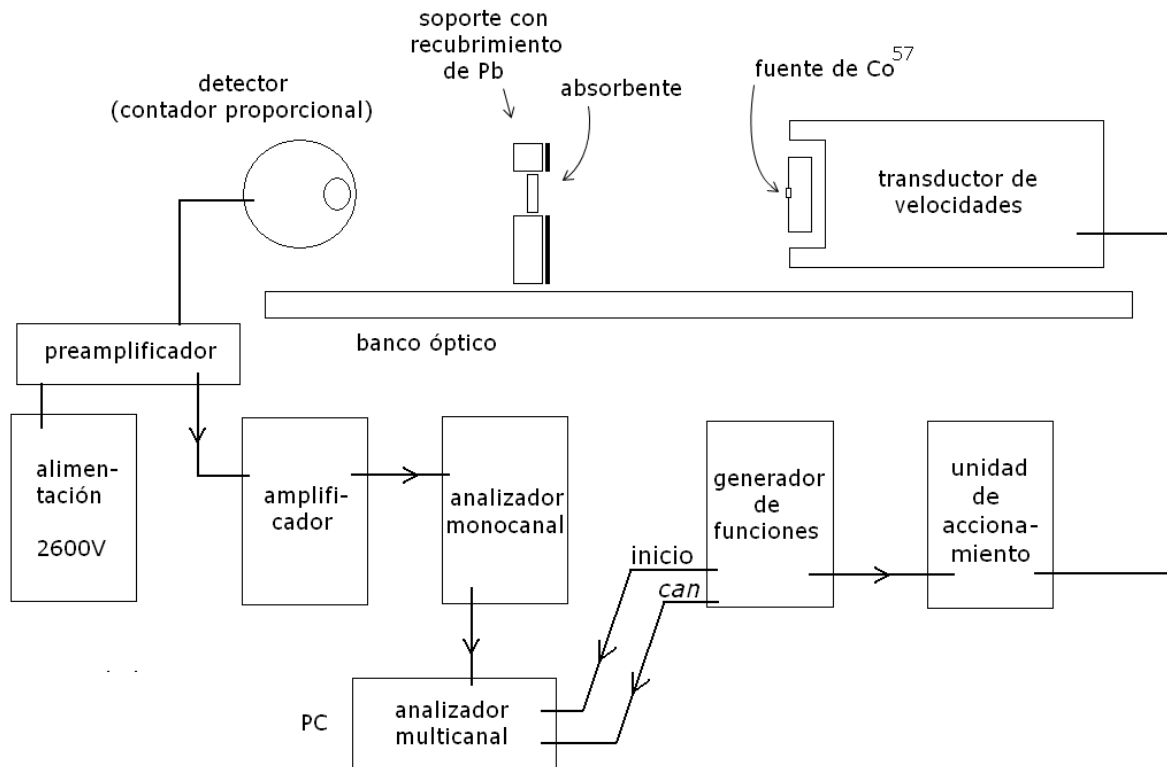


Fig. 4.6: Dispositivo para la medición de los espectros Mössbauer.

La señal de salida del detector ingresó a un preamplificador (Ortec modelo 109PC) y luego a un amplificador (Canberra modelo 2020) para conformar pulsos de salida angostos (del orden de los μs) de forma pseudo-gaussiana y manteniendo una amplitud proporcional a la de los pulsos de entrada.

La señal amplificada ingresó a un analizador monocanal, donde fue comparada con dos voltajes de referencia, dejando pasar sólo los pulsos cercanos a 14.4 keV.

En la siguiente etapa, un analizador multicanal (AMC) almacenó la cantidad de pulsos que se produjeron para las diferentes energías en 512 canales. El AMC se encuentra sincronizado con el generador de onda que indica una instrucción de velocidades triangular (ver Fig. 4.7) al transductor de velocidad que a su vez dota a la fuente de un movimiento con aceleración constante para obtener una escala de energía lineal, de modo tal que a iguales incrementos de tiempo le correspondan iguales incrementos de velocidad. El generador de funciones posee dos señales lógicas: la señal de inicio y la señal de cambio de canal (*can*). La señal de inicio le indica al AMC en qué momento comienza la instrucción de velocidades. La señal de cambio de canal contiene 512 pulsos en el lapso de

cada período de la señal de instrucción; de esta manera, le indica al AMC cuándo debe realizarse el cambio de canal. Este proceso asocia los 512 canales a intervalos de velocidad de la fuente.

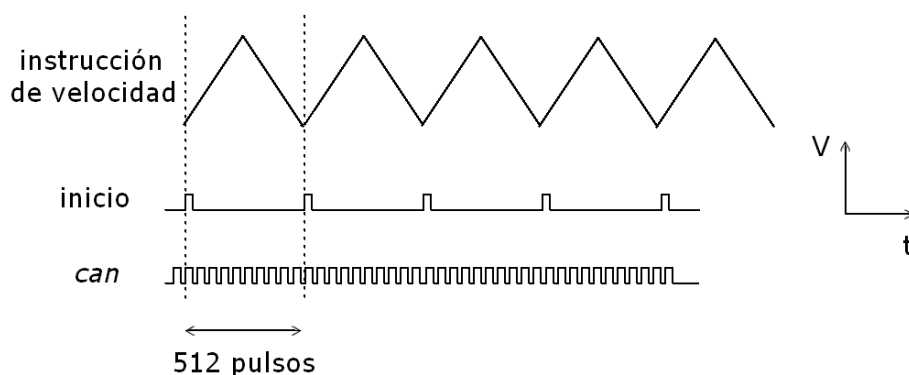


Fig. 4.7: Señales que conforman la instrucción de velocidades y los pulsos lógicos de inicio y can.

Finalmente, los pulsos fueron colectados en una computadora (PC) a través del software Nucleus para MCS II.

En las experiencias realizadas, los barridos se efectuaron en un rango de velocidades entre -11 y 11 mm/s, con un conteo de un millón de eventos por canal.

En el rango de velocidades utilizado, el intervalo correspondiente a cada canal es de unos 0.04 mm/s, lo que por efecto Doppler implica una resolución energética de 2×10^{-9} eV. Cabe destacar que el transductor de velocidades utilizado posee un módulo electrónico (unidad de accionamiento) que realiza un control por realimentación de la velocidad efectiva de la fuente.

4.5.3. Ajuste de los espectros

Una vez obtenidos los espectros Mössbauer de las muestras, los ajustes correspondientes se realizaron mediante el programa WinNormos [44] utilizando el modo de sitios cristalinos. Este programa utiliza el método de cuadrados mínimos y en nuestro caso, consideramos un perfil lorentziano para los picos.

En la práctica, un espectro Mössbauer suele estar conformado por una superposición de subespectros correspondientes a distintos entornos electromagnéticos de los núcleos de

Fe^{57} presentes en el absorbente. A partir de los parámetros hiperfinos de cada subespectro es posible identificar fases presentes en la muestra y obtener información sobre la estructura del material. Cabe destacar además que al igual que en la técnica de difracción de rayos X las áreas correspondientes a cada subespectro son proporcionales a la abundancia relativa de la fase correspondiente en el material.

Previo a realizar los ajustes, se plantearon hipótesis respecto de los subespectros que los conformaran, teniendo en cuenta los parámetros hiperfinos publicados en la literatura para las posibles fases presentes en el material estudiado [45,46,47,48].

Es fundamental tener presente la física del problema al efectuar cada ajuste, sobre todo debido a la complejidad del sistema estudiado cuyas resoluciones matemáticas pueden ser múltiples. Los ajustes se realizaron utilizando seis subespectros; los valores iniciales de los parámetros hiperfinos se tomaron teniendo en cuenta el análisis previo. El mecanismo utilizado comenzó con el ajuste de la intensidad de cada subespectro y del fondo (modelado con una función constante), y liberando luego los parámetros hiperfinos correspondientes (δ , Δ y/o B). En última instancia se ajustó el ancho de pico.

4.5.4. Calibración en velocidades

Para calibrar la velocidad de la fuente, se mide el espectro Mössbauer de un material cuyos parámetros hiperfinos sean conocidos. En este caso se utilizó una lámina de $\text{Fe-}\alpha$ ($\Delta=0$ mm/s, $B=33$ T). A partir de ese ajuste se obtuvo la velocidad máxima alcanzada, y en base a ese valor se determinó el intervalo de velocidades correspondiente a cada canal.

Los valores de corrimiento isomérico informados para las muestras del acero bajo estudio fueron referidos al del $\text{Fe-}\alpha$ de calibración, es decir que el centro del espectro de calibración se definió como velocidad cero.

5. RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de las técnicas experimentales de caracterización para el estado de recepción del material y para las muestras enfriadas a 300, 100, 50 y 15 °C/h, representativas de los distintos campos de fases (martensítico, ferrítico y mixto). En virtud de la interpretación de los resultados, cabe recordar que el estado de recepción cuenta con un tratamiento de normalizado a 1060 °C por 20 min, seguido de un revenido a 780 °C por 1 hora.

Para el trazado del diagrama TEC, la sección 5.2 incluye la totalidad de ciclos térmicos preliminares que se realizaron para seleccionar las velocidades de enfriamiento a caracterizar. Estos ensayos comprenden las velocidades de enfriamiento de 200, 140, 120, 110, 90, 70 y 25 °C/h.

5.1. Dilatometría

5.1.1. Ciclos térmicos

En la Fig. 5.1 se muestran las temperaturas registradas en función del tiempo durante los ciclos térmicos.

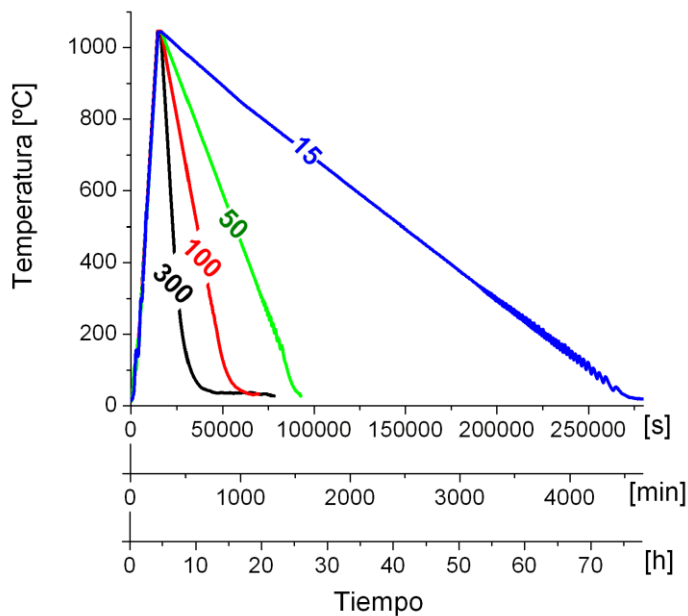


Fig. 5.1: Temperaturas registradas durante los ciclos térmicos correspondientes a las velocidades de enfriamiento de 300, 100, 50 y 15 °C/h.

Inicialmente, hasta superar los 250 °C, la señal de temperatura en función del tiempo presenta oscilaciones vinculadas con la inercia térmica del horno que impiden alcanzar la velocidad de calentamiento programada (300 °C/h) con un régimen lineal. En el resto de la etapa de calentamiento la correspondencia con la velocidad programada fue buena: según el ajuste lineal de los datos, la velocidad se encontró en todos los casos entre 295 y 300 °C/h con fluctuaciones menores a los 4 °C.

La temperatura de austenizado, por su parte, se encontró en el rango entre 1042 y 1046 °C con fluctuaciones menores a 1 °C durante el mantenimiento isotérmico.

En cuanto a la etapa de enfriamiento, las velocidades efectivas fueron respectivamente de 300, 100, 50 y 15 °C/h con fluctuaciones menores a 5 °C. Por debajo de 300 °C aproximadamente, se observó nuevamente la presencia de oscilaciones (de unos 10 °C de amplitud), vinculadas en parte con la inercia térmica del horno, y además, con los parámetros PID utilizados.

Dado que el controlador de temperaturas del dilatómetro no permite programar parámetros PID variables a lo largo del tratamiento térmico, se optó por trabajar con parámetros optimizados para la región de mayores temperaturas, de manera tal de cubrir el mayor ámbito posible dentro del rango de temperaturas estudiado (ambiente a 1050 °C). Como resultado, la curva de temperatura en función del tiempo presenta algunas oscilaciones en el segmento de enfriamiento para el intervalo de temperaturas por debajo de 300 °C aproximadamente; dichas oscilaciones, no obstante, no afectaron la determinación de las temperaturas de transformación a la martensita, que se produce en ese entorno de valores.

5.1.2. Curvas dilatométricas

Sobre la base de las mediciones de temperatura y dilatación en función del tiempo se trazaron las curvas dilatométricas relativas a la etapa de enfriamiento de los tratamientos térmicos (Fig. 5.2).

Las curvas indican una tendencia de contracción propia de un enfriamiento que en algunos intervalos de temperatura es interrumpida por anomalías de expansión. Estas anomalías se atribuyeron a aumentos de volumen específico generados por transformaciones de fase de la matriz. Para identificar estas transformaciones se tuvo en cuenta la microestructura obtenida en cada caso (ver sección 5.3) y las temperaturas de transformación informadas en los diagramas TEC publicados en la literatura [18,19].

Al realizar el enfriamiento a 300 °C/h (Fig. 5.2 a) ocurre un único cambio de fase entre 334 y 220 °C asociado a una transformación desde la fase austenítica de alta temperatura a la martensita (A→M). Como consecuencia, en este caso la matriz resultante es completamente martensítica.

La curva dilatométrica del enfriamiento a 100 °C/h (Fig. 5.2 b) muestra una anomalía entre 343 y 243 °C aproximadamente que corresponde a la transformación de austenita en martensita. Si bien la observación microestructural indica la presencia de ferrita en baja proporción (menor al 3%, ver sección 5.3.1), la curva de dilatación no presenta anomalías en rangos de temperatura atribuibles a la transformación de austenita en ferrita. Este resultado da cuenta del límite inferior de detección del sistema dilatométrico.

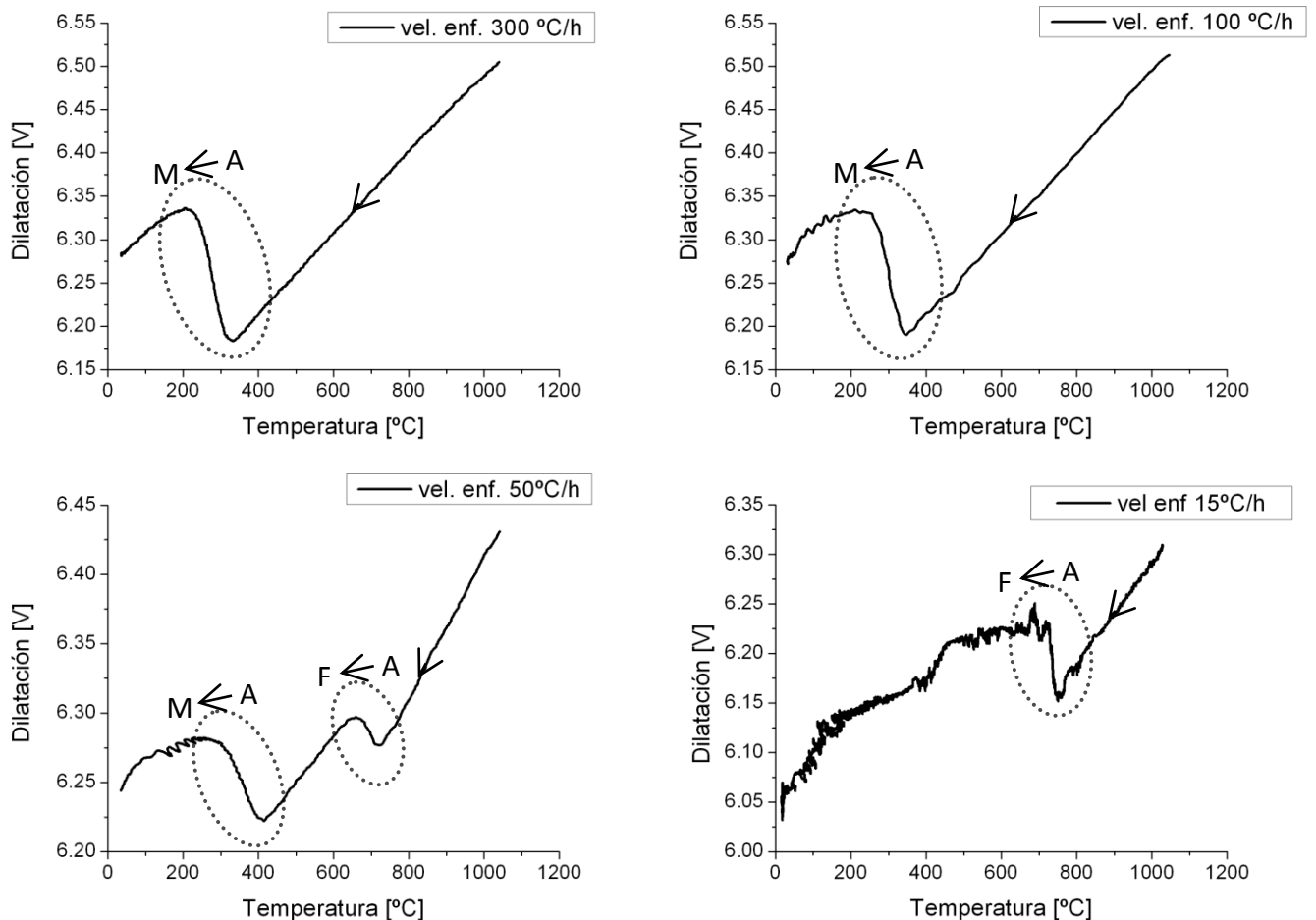


Fig. 5.2: Curvas dilatométricas correspondientes a los enfriamientos a (a) 300, (b) 100, (c) 50 y (d) 15 °C/h (las flechas descendentes indican que son curvas de enfriamiento). Se encuentran señaladas las anomalías correspondientes a transformaciones de fase de austenita a martensita (A→M) y de austenita a ferrita (A→F).

El enfriamiento a 50 °C/h (Fig. 5.2 c) dio lugar a dos cambios de fase. El primero, entre 722 y 667 °C, donde se produce una transformación desde la austenita a la ferrita (A→F). Dicha transformación es de cinética lenta y resulta interrumpida a esta tasa de enfriamiento. Parte de la austenita se retiene y transforma a martensita (A→M) entre ~412 y ~293 °C. En consecuencia, esta probeta resultó con estructura mixta martensítico-ferrítica.

La probeta enfriada a 15 °C/h (Fig. 5.2 d) presentó una transformación de fase desde la austenita a la ferrita entre 754 y 721 °C aproximadamente. En este caso, el enfriamiento es suficientemente lento para que la probeta transforme completamente en ferrita.

Derivas de la señal dilatométrica

Durante la operación del dilatómetro se observó la presencia de derivas en la señal de voltaje proveniente del LVDT. Estos apartamientos en la tendencia de dicha señal aparecieron aleatoriamente, con una amplitud máxima de unos 80 mV y duraciones temporales cercanas a una hora. Como se puede ver en la Fig. 5.3 las derivas no están correlacionadas con fluctuaciones en la temperatura.

En función al arreglo experimental utilizado (Fig. 4.1), esta deriva en la señal de dilatación puede originarse en los componentes electrónicos del sistema, así como también estar asociada al vínculo mecánico entre la probeta y el LVDT.

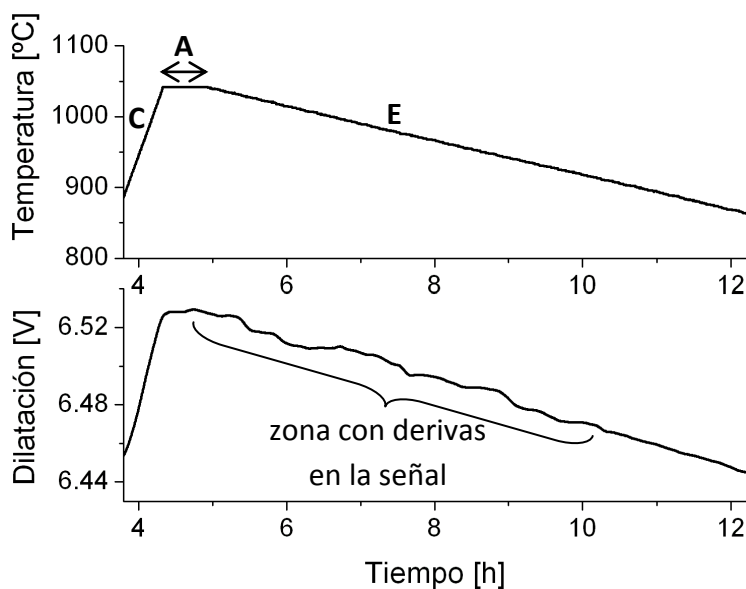


Fig. 5.3: Ejemplo de derivas en la señal dilatométrica que ocurrieron en algunos intervalos durante los tratamientos térmicos. (C: calentamiento a 300 °C/h, A: austenización, E: enfriamiento a 25 °C/h).

Para mejorar la aislación de los circuitos eléctricos frente a interferencias electromagnéticas se agregaron conexiones a tierra sobre la carcasa del dilatómetro y sobre la carcasa del acondicionador de señal. Este procedimiento no eliminó la deriva de señal, pero redujo la frecuencia en que ocurría.

Como trabajo a futuro, resultaría interesante medir la señal de los circuitos primario y secundario del LVDT (de 2.5 kHz y 8 Vpp) con buena resolución temporal para analizar las componentes en frecuencias del ruido electrónico, y hallar su posible correlación con las derivas en la señal dilatométrica. Este análisis requiere de instrumental con buena resolución en tiempo y en voltaje y que permita adquirir estas dos señales, provenientes de circuitos con tierra flotante. Como dificultad adicional, es necesario que el monitoreo sea prolongado ya que las derivas aparecen en lapsos aleatorios.

Siendo que las derivas en la señal se observan incluso al mantener la probeta estática (a temperatura ambiente), no se descarta que el ruido pueda estar vinculado a vibraciones mecánicas.

Con el objeto de profundizar la observación y detectar la eventual reproducibilidad del fenómeno de deriva de la señal dilatométrica, algunas experiencias se repitieron, como el caso del enfriamiento a 300 °C/h, pudiéndose distinguir cuándo los apartamientos en la tendencia de dilatación corresponden a derivas introducidas por factores instrumentales, y cuándo se trata de anomalías provenientes del sistema físico (es decir, la probeta) bajo estudio. (La experiencia enfriada a 15 °C/h -Fig. 5.2 d-, en la que se evidenció una mayor presencia de derivas, no fue repetida dado que implica un tratamiento térmico de 4 días de duración.)

En la mayoría de los casos, no obstante, las derivas de señal ocurrieron fuera de los intervalos de cambio de fase, por lo que no afectaron a la determinación de las temperaturas de inicio (T_{inicio}) y de finalización (T_{final}) de la transformación.

5.2. Diagrama TEC

Para trazar el diagrama TEC del acero bajo estudio, se graficaron los valores de T_{inicio} y T_{final} de las transformaciones de fase correspondientes a cada velocidad de enfriamiento. El criterio utilizado para determinar estas temperaturas consistió en identificar en las curvas dilatométricas las temperaturas de apartamiento de la tendencia lineal con la contracción, asociadas en cada caso al inicio o la finalización de un cambio de fase (Fig. 5.4). La incerteza en la determinación de temperaturas por este método fue de ± 5 °C.

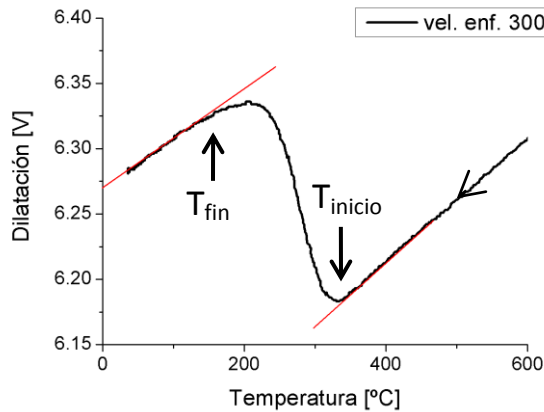


Fig. 5.4: Determinación de las temperaturas de comienzo y finalización de las transformaciones de fase a partir de los puntos de apartamiento de la tendencia lineal. La curva presentada corresponde a la transformación de austenita a martensita en el enfriamiento a 300 °C/h.

El diagrama TEC obtenido se muestra en la Fig. 5.5 incluyendo la información aportada por la totalidad de los enfriamientos realizados (Tabla 5.1).

Debido a los límites de detección del sistema dilatométrico, no se lograron identificar las temperaturas de transformación a la ferrita para velocidades de enfriamiento entre 90 y 140 °C/h, si bien las observaciones metalográficas dan cuenta de la presencia de esta fase en bajo contenido. Por razones análogas, en el enfriamiento a 25 °C/h no se identificó la temperatura de formación de la martensita que fue observada en baja proporción en la microestructura resultante. Para dar cuenta de estos casos, en el diagrama TEC se trazaron líneas discontinuas para delimitar los campos ferrítico y martensítico; cada línea de borde de campo indica que, para el intervalo de velocidades de enfriamiento abarcado por ella, se observa la presencia de la fase implicada en la microestructura final.

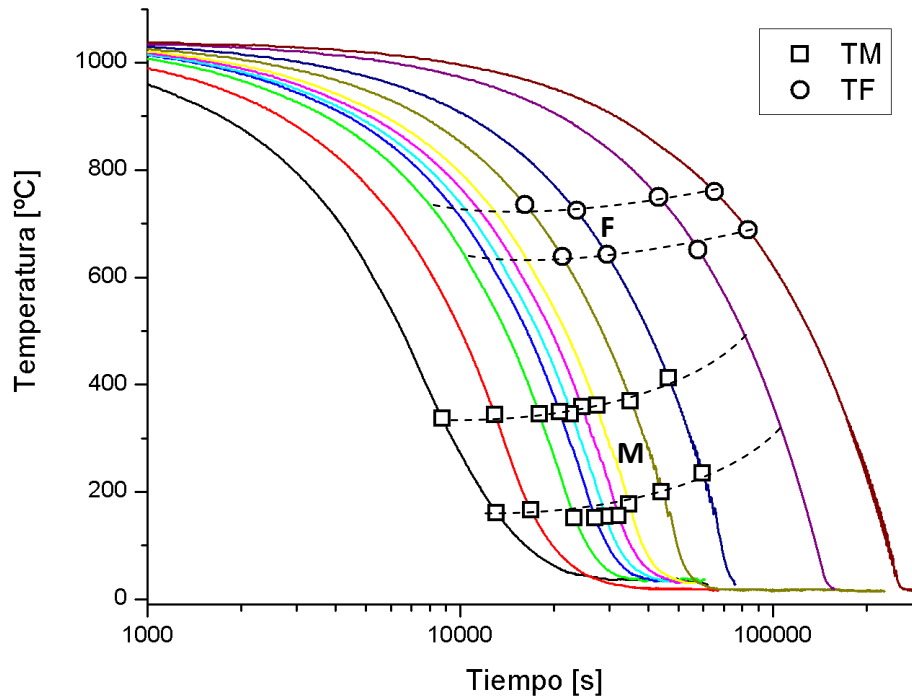


Fig. 5.5: Diagrama TEC para condiciones de austenizado a 1050 °C durante 30 minutos. Las líneas discontinuas limitan los campos martensítico (M) y ferrítico (F).

Velocidad de enfriamiento (°C/h)	TM (°C)		TF (°C)	
	inicio (M _s)	fin	inicio	fin
300	336	160		
200	343	166		
140	345	151	**	
120	349	151	**	
110	344	153	**	
100	358	155	**	
90	360	177	**	
70	369	200	735	638
50	412	234	724	642
25	*		749	651
15			759	688

Tabla 5.1: Temperaturas de comienzo y finalización de las transformaciones de fase martensítica (TM) y ferrítica (TF) extraídas de las curvas dilatométricas (incerteza en temperatura: ± 5 °C). Los asteriscos indican que la microestructura resultante contiene martensita (*) o ferrita (**) pero no se lograron identificar las transformaciones de fase correspondientes mediante dilatometría.

5.3. Microscopía óptica

En la Fig. 5.6 se presentan las micrografías ópticas de las muestras analizadas.

En el estado de recepción el material presenta una microestructura martensítica de cuya morfología se distinguen los paquetes de listón y los posibles ex-bordes de grano austeníticos (EBGA), indicados en la Fig. 5.6 a.

La probeta enfriada a 300 °C/h (Fig. 5.6 b) cuenta también con una microestructura martensítica. Cabe aclarar que los tamaños de listón varían en distintas zonas de una misma muestra debido a heterogeneidades provenientes de los ex-granos austeníticos.

Las muestras enfriadas a 100 y a 50 °C/h (Fig. 5.6 c y d) presentaron microestructuras mixtas martensítico-ferríticas. La coloración oscura de la ferrita -en relación a la martensita- se debe a que posee una cantidad de precipitación significativamente mayor, vinculada con su baja capacidad de retención de elementos aleantes (especialmente C) en solución sólida.

Estas estructuras mixtas surgen como consecuencia de la interrupción de la transformación a la ferrita durante el enfriamiento. Las probetas enfriadas a 100 y 50 °C/h presentan una interrupción temprana y por ende contienen información acerca de los sitios donde comienza la nucleación de la ferrita. Como se puede observar (Fig. 5.6 c y d), estos sitios coinciden con posibles ex-bordes de grano y ex-puntos triples (EPT) de la matriz austenítica, defectos donde la nucleación es energéticamente favorable.

El enfriamiento a 15 °C/h, por su parte, da lugar a una microestructura completamente ferrítica con granos con tamaño típico de decenas de micrómetros (Fig. 5.6 e). Se observa la presencia de precipitados en forma de bandas (Fig. 5.6 f) como posible resultado de una precipitación en la interfase durante la transformación de la austenita a la ferrita. El ataque químico realizado para esta muestra fue menos severo que en los casos anteriores, ya que el revelado de la ferrita requiere tiempos de exposición menores que los utilizados para la martensita. Por esta razón, la fase ferrítica presenta sobreataque en las muestras mixtas.

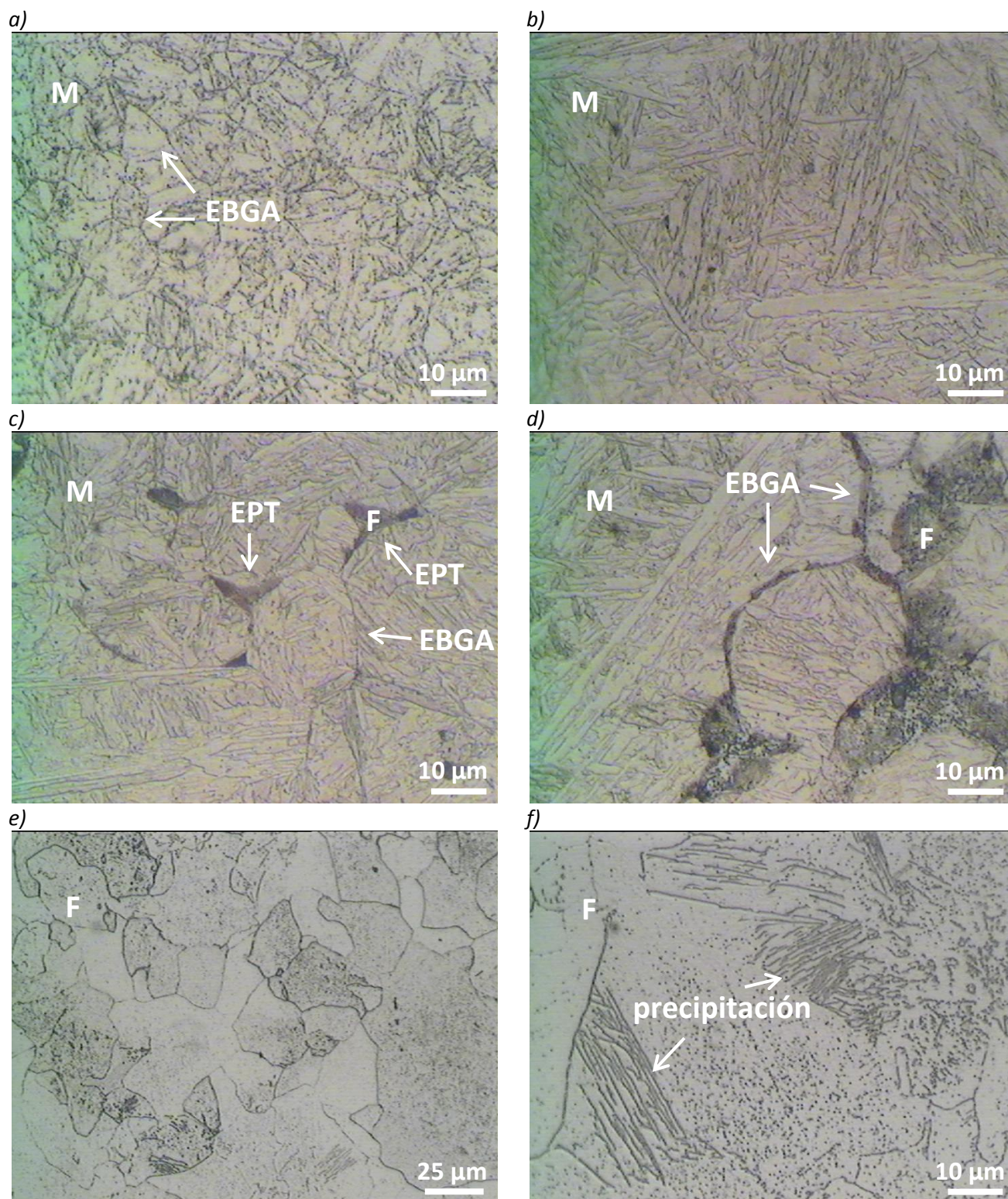


Fig. 5.6: Micrografías ópticas de la muestras (a) en estado de recepción, y enfriadas a (b) 300, (c) 100, (d) 50 y (e y f) 15 °C/h (a, b, c, d y f: 500 X, e: 200 X). M: Martensita, F: Ferrita. Las flechas indican detalles microestructurales señalados en el texto.

5.3.1. Análisis de imagen

Para estimar el porcentaje de ferrita en las muestras mixtas se estableció en primer lugar un criterio visual para identificar esa fase en las micrografías, teniendo en cuenta que presenta una mayor cantidad de precipitación y que no exhibe la morfología de listón propia de la martensita. Las Fig. 5.7 y 5.8 muestran la selección realizada en micrografías correspondientes a los enfriamientos a 50 y 100 °C/h.

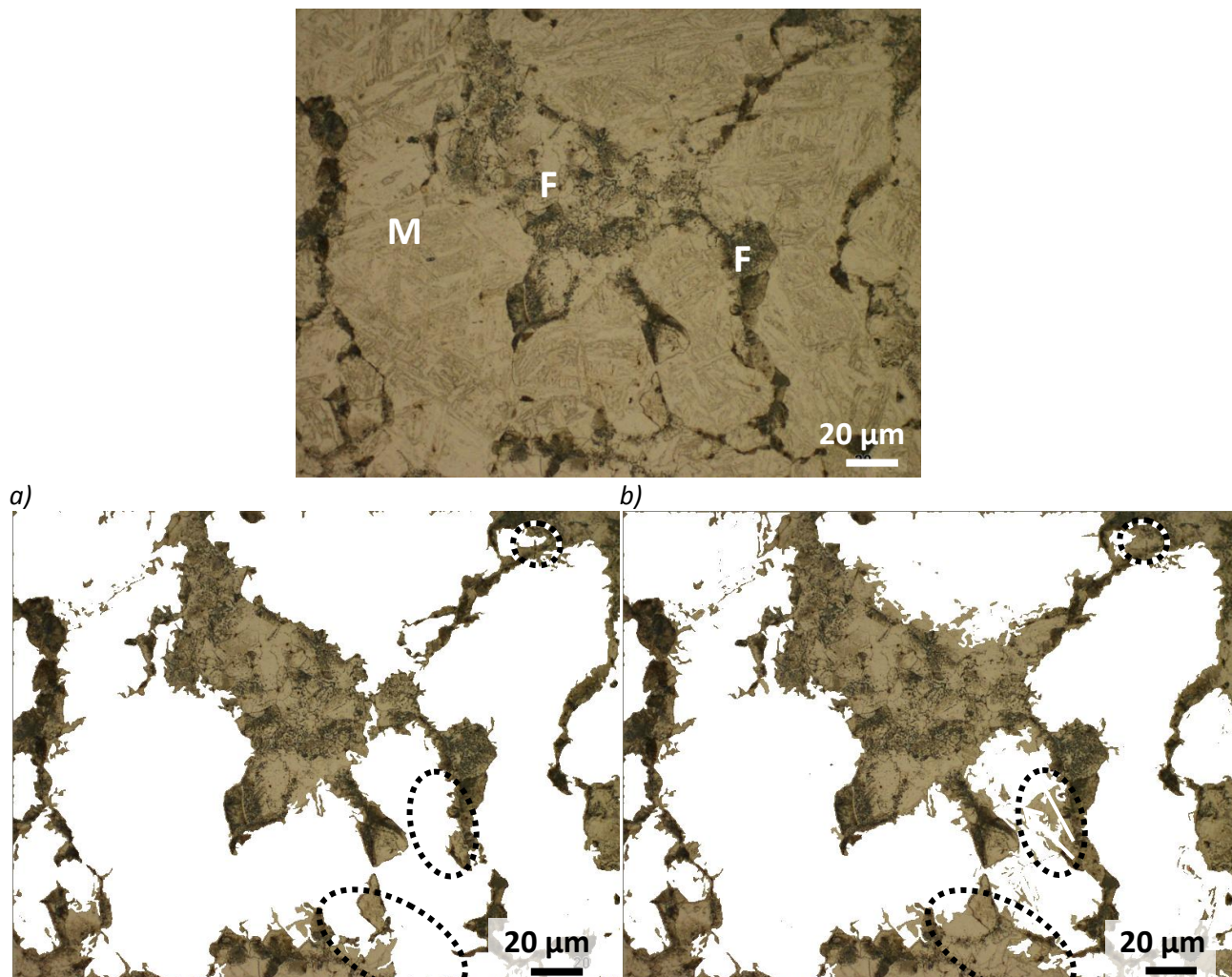


Fig. 5.7: Estimación del porcentaje de ferrita en una micrografía óptica de la muestra enfriada a 50 °C/h. En esta imagen, los criterios de detección (a) bajo y (b) alto indican porcentajes de ferrita de 31.8 y 39.1% respectivamente

Los sectores que no se lograron discriminar visualmente como ferríticos o martensíticos se utilizaron como base para elaborar dos criterios de detección. Según el criterio “bajo” estos sectores se incluyeron fuera de la región ferrítica y según el criterio “alto” se

incluyeron dentro de la misma (ver detalles en Fig. 5.7 y 5.8). La diferencia en el porcentaje obtenido por ambos criterios permitió determinar el intervalo de incerteza de los porcentajes ferríticos resultantes.

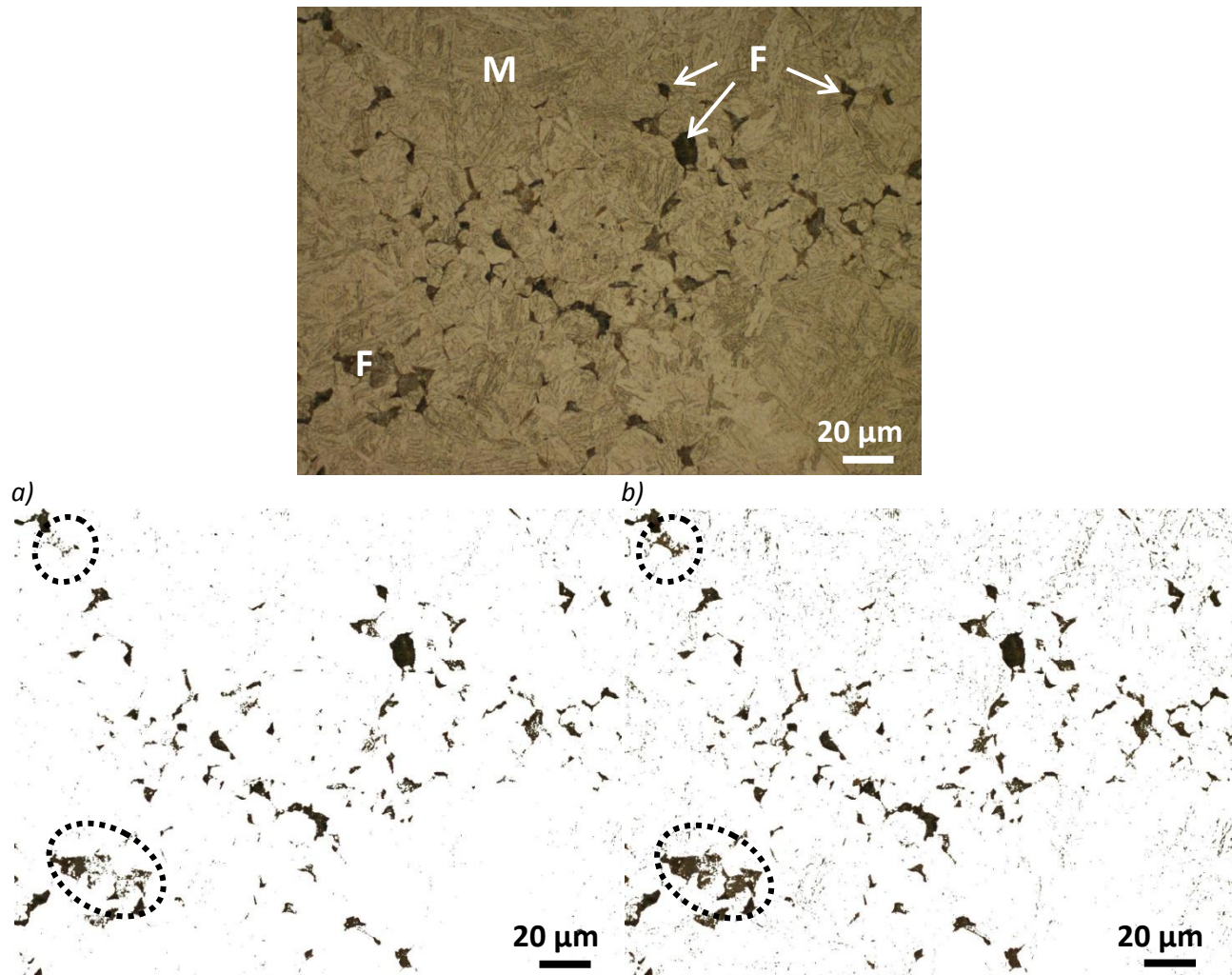


Fig. 5.8: Estimación del porcentaje de ferrita en una micrografía óptica de la muestra enfriada a 100 °C/h. En esta imagen, los criterios de detección (a) bajo y (b) alto indican porcentajes de ferrita de 3.15 y 4.95 % respectivamente

La medición del área ferrítica fue realizada en 15 campos de cada muestra, lo que permitió estimar un porcentaje de ferrita de 46 ± 2 y 2.3 ± 0.5 %, respectivamente para los enfriamientos a 50 y 100 °C/h. Cabe destacar que la metodología utilizada incluye dentro del porcentaje ferrítico a la precipitación presente en esa fase.

5.4. Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo

En esta sección se presentan las micrografías electrónicas obtenidas para las distintas muestras.

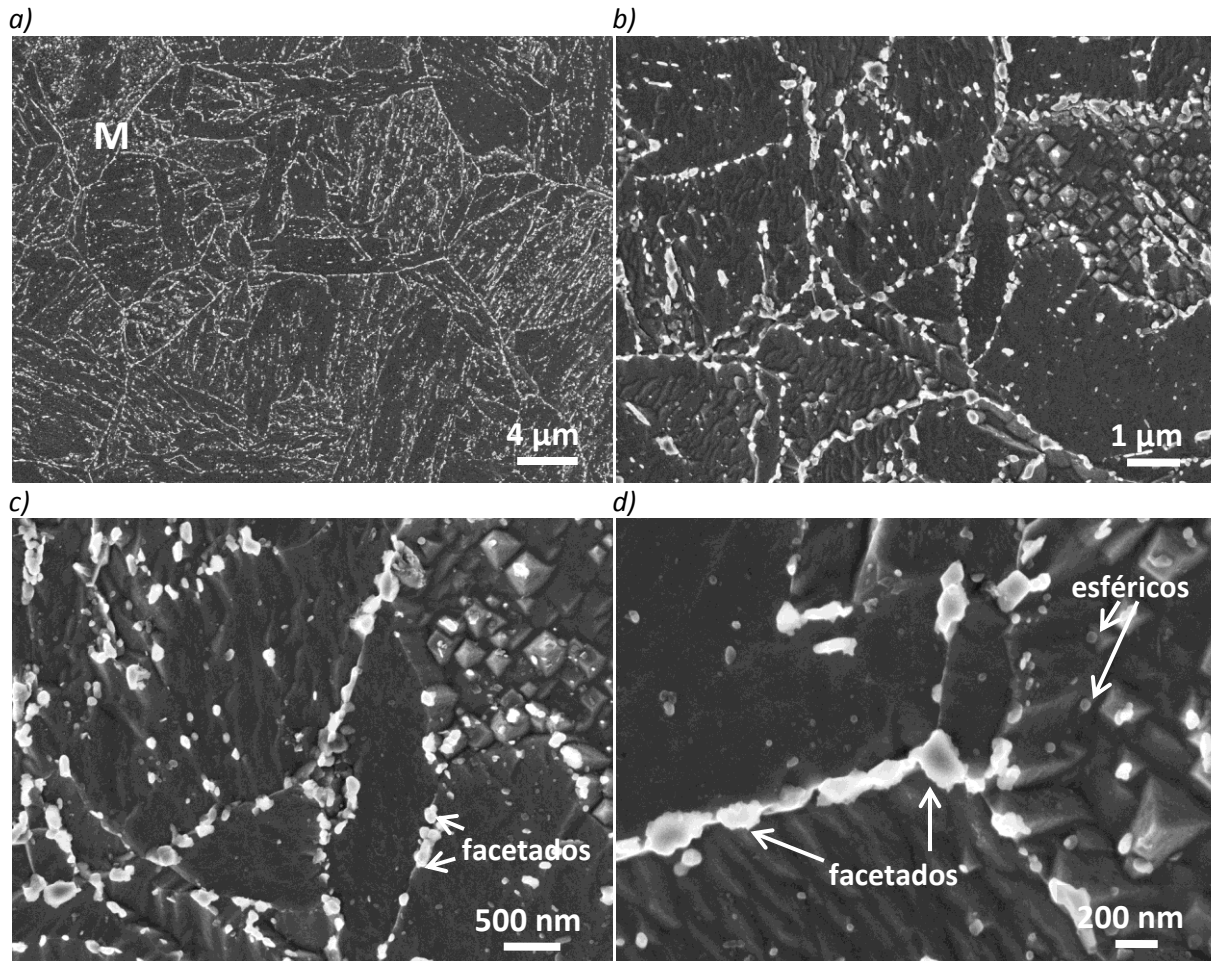


Fig. 5.9: Micrografías electrónicas de la muestra en estado de recepción. (a: 6000 X, b: 24000 X, c: 48000 X y d: 96000 X).

En las micrografías correspondientes al estado de recepción (ver Fig. 5.9) se puede ver la presencia de precipitados en sitios de nucleación energéticamente favorables como los bordes de bloques martensíticos. La morfología más común de la precipitación en esta muestra es facetada y posee un tamaño típico de unos 200 nm. También se observan precipitados esféricos con tamaño menor a 50 nm.

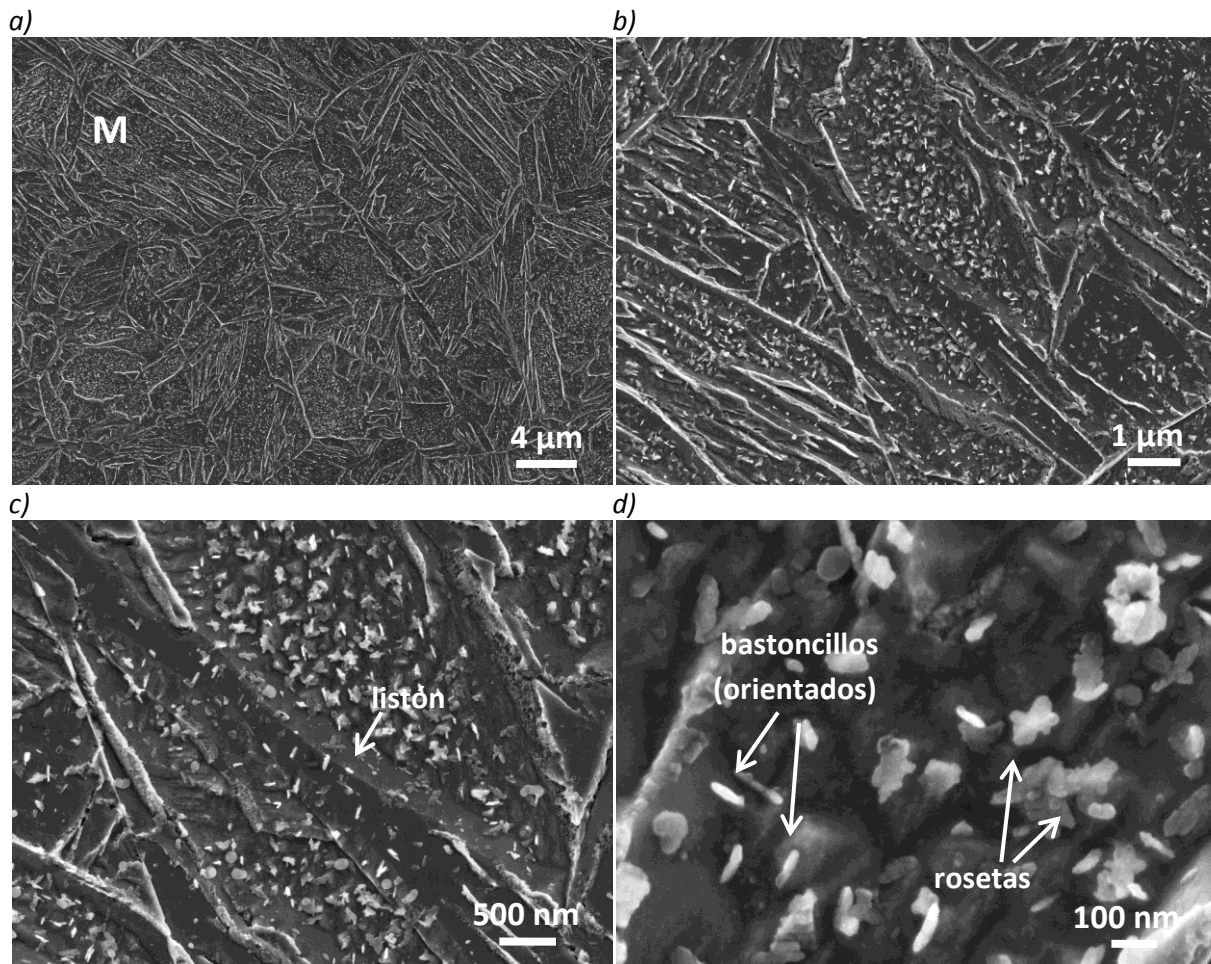


Fig. 5.10: Micrografías electrónicas de la muestra enfriada a 300 °C/h. (a: 6000 X, b: 24000 X, c: 48000 X y d: 200000 X).

En el caso de la probeta enfriada a 300 °C/h (ver Fig. 5.10), se distinguen los listones martensíticos con un ancho típico de algunos cientos de nm, así como también la presencia de fases minoritarias que precipitaron en los bordes y en el interior de los listones. Se observan por un lado, precipitados que tienen morfología de bastón y presentan orientaciones preferenciales con respecto a la matriz. Otro tipo de precipitación hallada, que fue denominada de tipo “roseta”, presenta una morfología irregular.

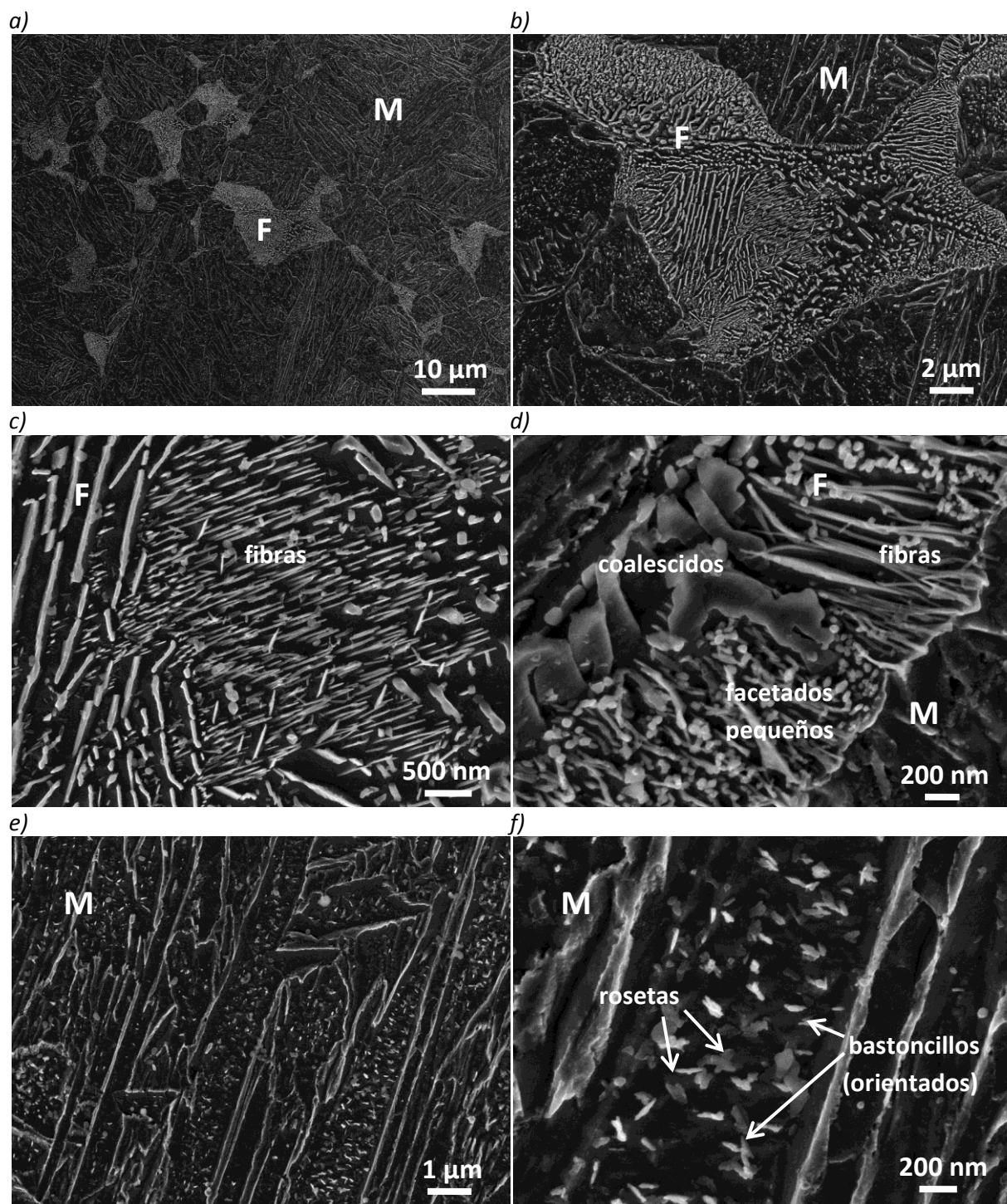


Fig. 5.11: Micrografías electrónicas de la muestra enfriada a 100 °C/h. (a: 3000 X, b: 6000 X, c: 48000 X, d y f: 96000 X y e: 24000 X).

En la Fig. 5.11 se muestran regiones martensíticas y ferríticas correspondientes a la probeta mixta enfriada a 100 °C/h, las cuales presentan diferencias en cuanto a la

cantidad, la distribución y la morfología de la precipitación hallada. En la micrografía con menor aumento (Fig. 5.11 a) se pueden observar los sitios de nucleación de la ferrita que indican los posibles ex-bordes de grano austeníticos.

Las Fig. 5.11 b, c y d muestran ampliaciones de zonas ferríticas en las que se pueden apreciar detalles de la orientación, tamaño y morfología de la precipitación, como es el caso de las fibras de hasta 1 μm de largo, los precipitados facetados pequeños (inferiores a 50 nm) así como también las estructuras formadas por fases precipitadas coalescidas.

La precipitación hallada en la región martensítica (Fig. 5.11 e y f) coincide con la descrita para la muestra enfriada a 300 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, formada por rosetas y bastoncillos.

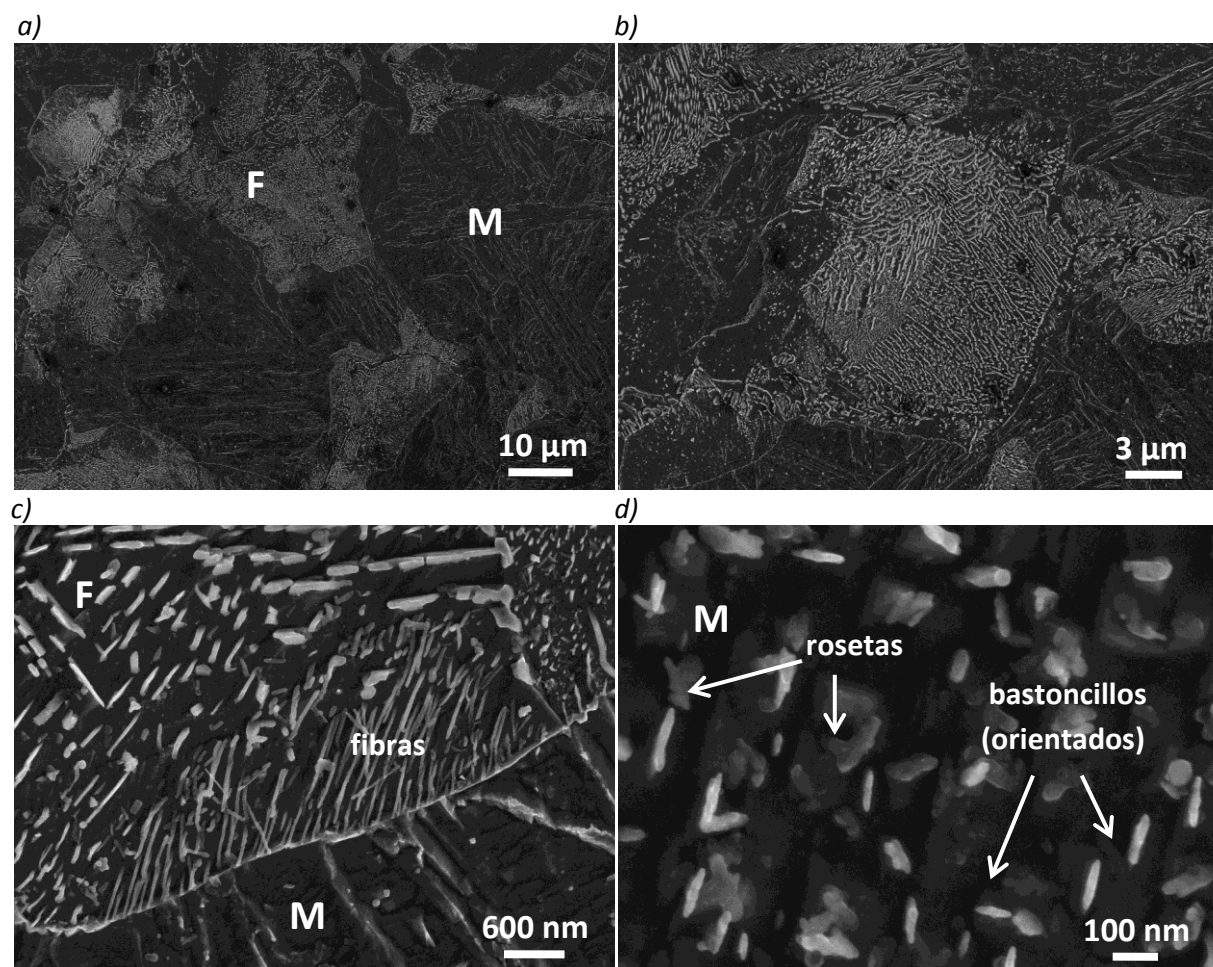


Fig. 5.12: Micrografías electrónicas de la muestra enfriada a 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$. (a: 3000 X, b: 6000 X, c: 48000 X y d: 200000 X).

Similarmente, la probeta enfriada a 50 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ (Fig. 5.12) cuenta con una microestructura mixta donde la formación de ferrita fue interrumpida en un estadio más avanzado que en

el caso anterior, lo que impide identificar los ex-bordes de grano austeníticos. El tipo de precipitación hallada en áreas martensíticas y ferríticas resultó de las mismas características que las descritas para el enfriamiento a 100 °C/h.

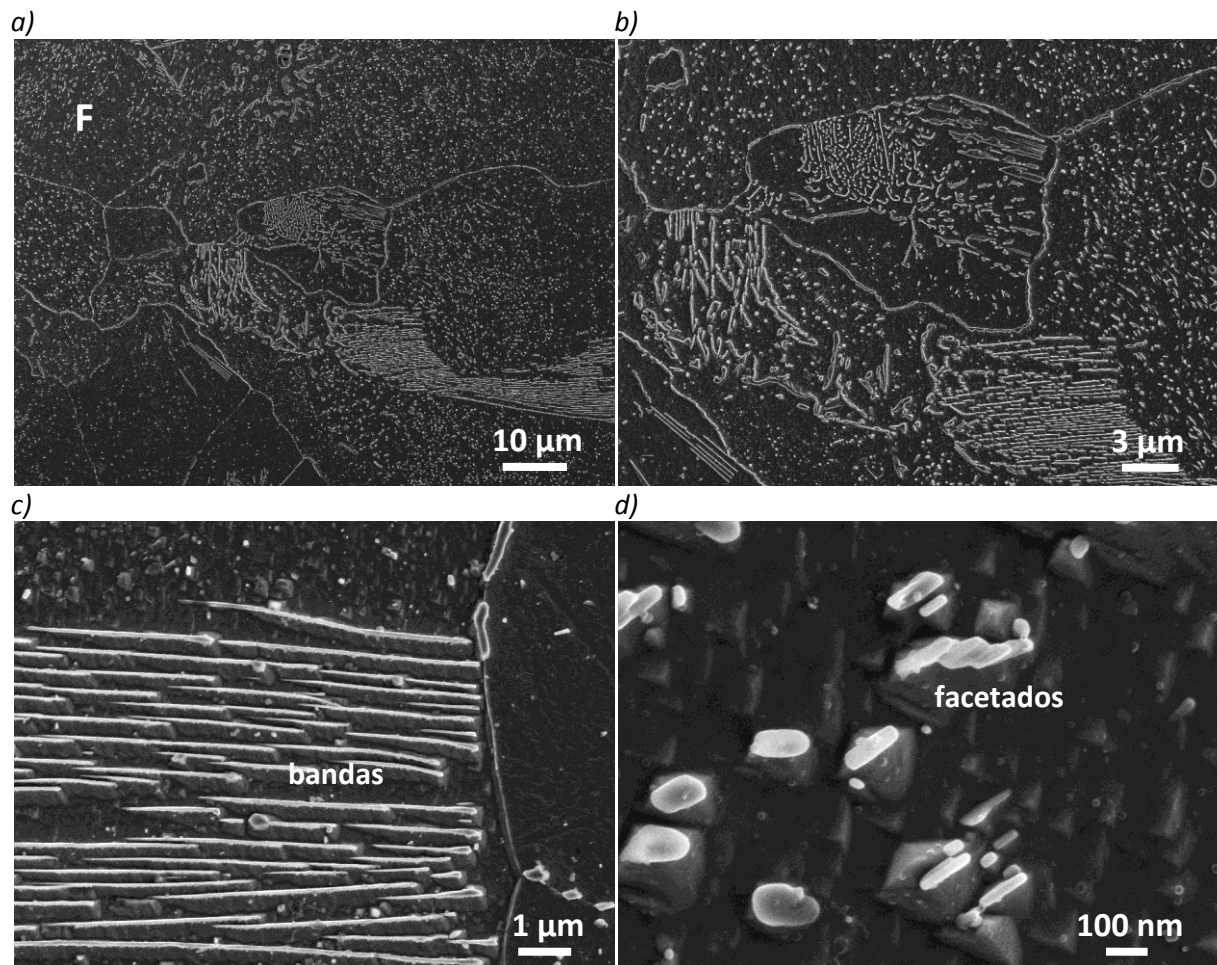


Fig. 5.13: Micrografías electrónicas de la muestra enfriada a 15 °C/h (a: 3000 X, b: 6000 X, c: 24000 X y d: 96000 X).

La Fig. 5.13 corresponde al enfriamiento a 15 °C/h, que da lugar a una estructura completamente ferrítica. Se observa la presencia de fases minoritarias decorando los bordes de grano ferríticos; así como también se puede ver precipitación con morfología de bandas, como posible resultado de una nucleación en la interfase durante la transformación de la austenita a la ferrita. En el interior de granos ferríticos se encontró precipitación con morfología facetada.

5.5. Difracción de rayos X

5.5.1. Calibración instrumental

Del ajuste del patrón de Si (Fig. 5.14) se obtuvieron los parámetros de Cagliotti $U=(0.0079 \pm 0.0006)$, $V=(0.001 \pm 0.002)$ y $W=(0.006 \pm 0.001)$, que se utilizaron en los ajustes subsiguientes para modelar el ancho de línea instrumental en función del ángulo 2θ .

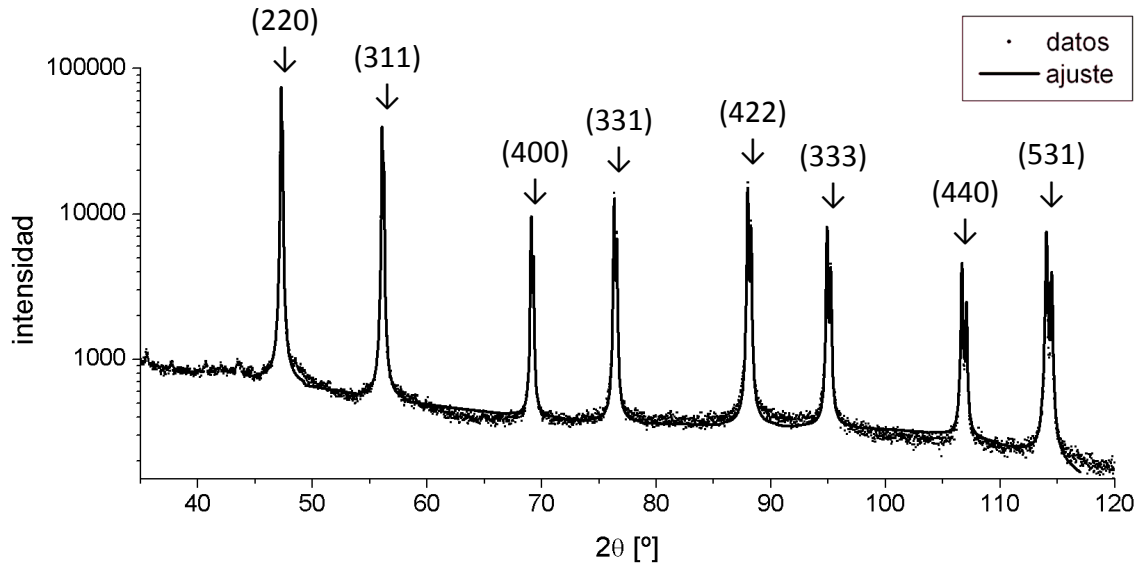


Fig. 5.14: Difractograma del silicio patrón utilizado para calibrar el ancho instrumental. Se indican los índices de Miller (hkl) correspondientes a cada pico.

El ajuste arrojó un parámetro de red $a=(5.43162 \pm 0.00001)$ Å para el Si, de estructura cristalográfica de tipo diamante (dos redes tipo fcc interpenetradas). El parámetro R_{wp} de bondad del ajuste resultó 0.0702.

Dado que el ancho de línea de los picos es suficientemente angosto, se pueden distinguir las dos longitudes de onda incidentes $\text{Cu-K}\alpha_1$ (1.5406 Å) y $\text{Cu-K}\alpha_2$ (1.5445 Å), con intensidades de 1.0 y 0.5 respectivamente. Este efecto es más evidente a medida que aumenta el ángulo 2θ debido a la forma funcional de la ley de Bragg (ecuación (3.5)).

5.5.2. *Identificación de fases de la matriz*

Los difractogramas obtenidos se presentan en la Fig. 5.15 señalándose los picos correspondientes a las fases que componen la matriz.

Debido al bajo contenido de C de la aleación bajo estudio, las fases martensítica y ferrítica presentan estructuras cristalinas muy similares, lo que dificulta su discriminación en base a la posición de sus picos de difracción. No obstante, ambas estructuras poseen diferencias notables en sus tamaños típicos de cristal: un listón de martensita tiene un ancho típico de cientos de nanómetros, mientras que los granos de ferrita presentan tamaños de decenas de micrómetros. Esta diferenciación microestructural se manifiesta en el ancho de los picos de difracción. Como se puede observar, los picos de las fases de la matriz se afinan a medida que la velocidad de enfriamiento disminuye (ver Fig. 5.15 f). Este afinamiento es consistente con una mayor proporción de ferrita, es decir, de la fase con mayor tamaño de dominio de difracción. La muestra de recepción, por su parte, presenta un ancho de línea angosto vinculado con el engrosamiento de listones que se produce durante el revenido.

Se determinó además la presencia de austenita retenida en las muestras enfriadas a 300, 100 y 50 °C/h.

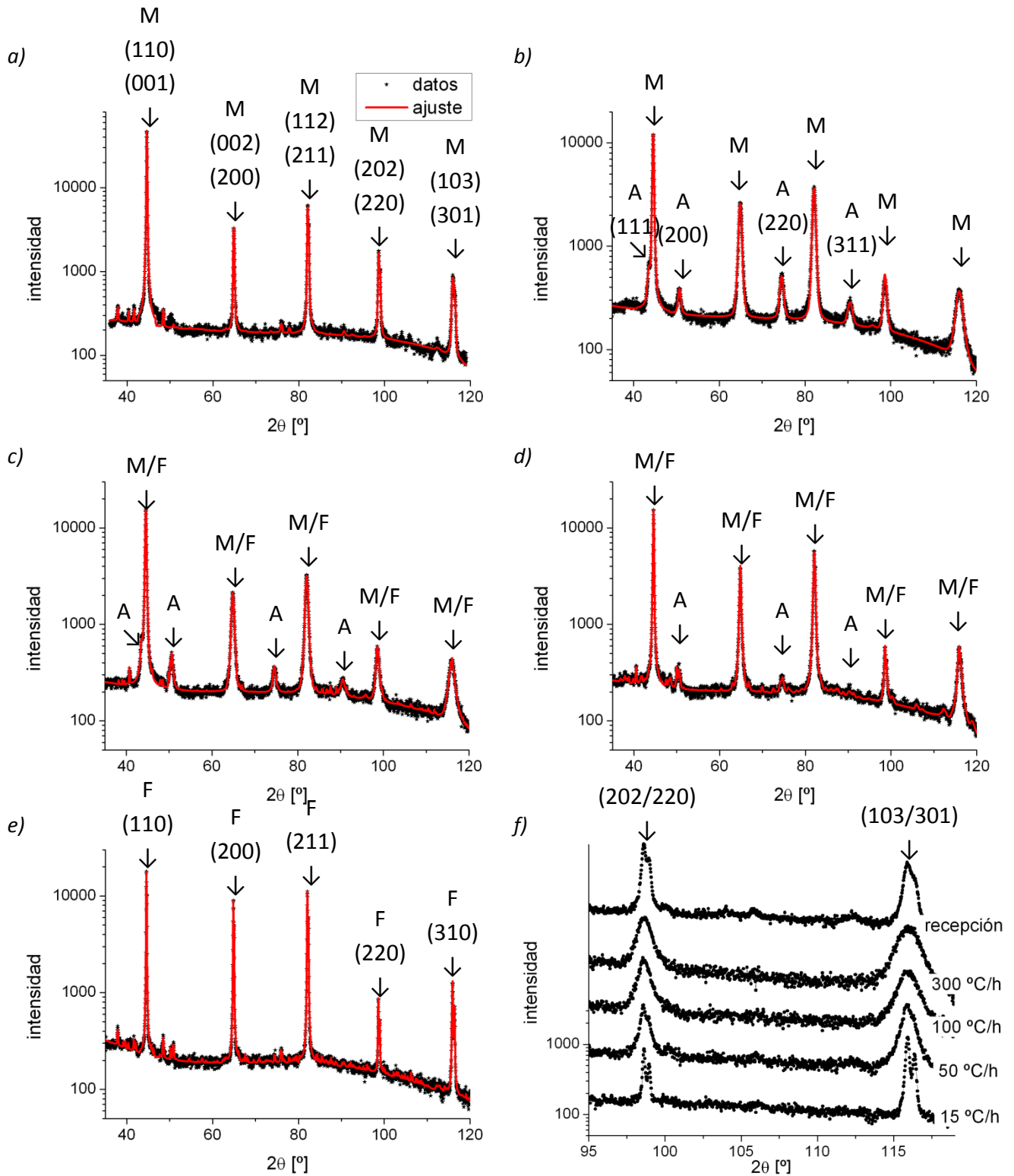


Fig. 5.15: Difractogramas de rayos X y curvas resultantes del ajuste Rietveld de las muestras (a) en estado de recepción, y enfriadas a (b) 300, (c) 100, (d) 50 y (e) 15 °C/h. (R_{wp} =0.0814, 0.0669, 0.0562, 0.0554 y 0.0676, resp.). Se señalan los picos de la matriz correspondientes a martensita (M), ferrita (F) y austenita (A). (f) Detalle del ensanchamiento microestructural en los picos (202/220) y (103/301).

5.5.3. Detalle del refinamiento Rietveld

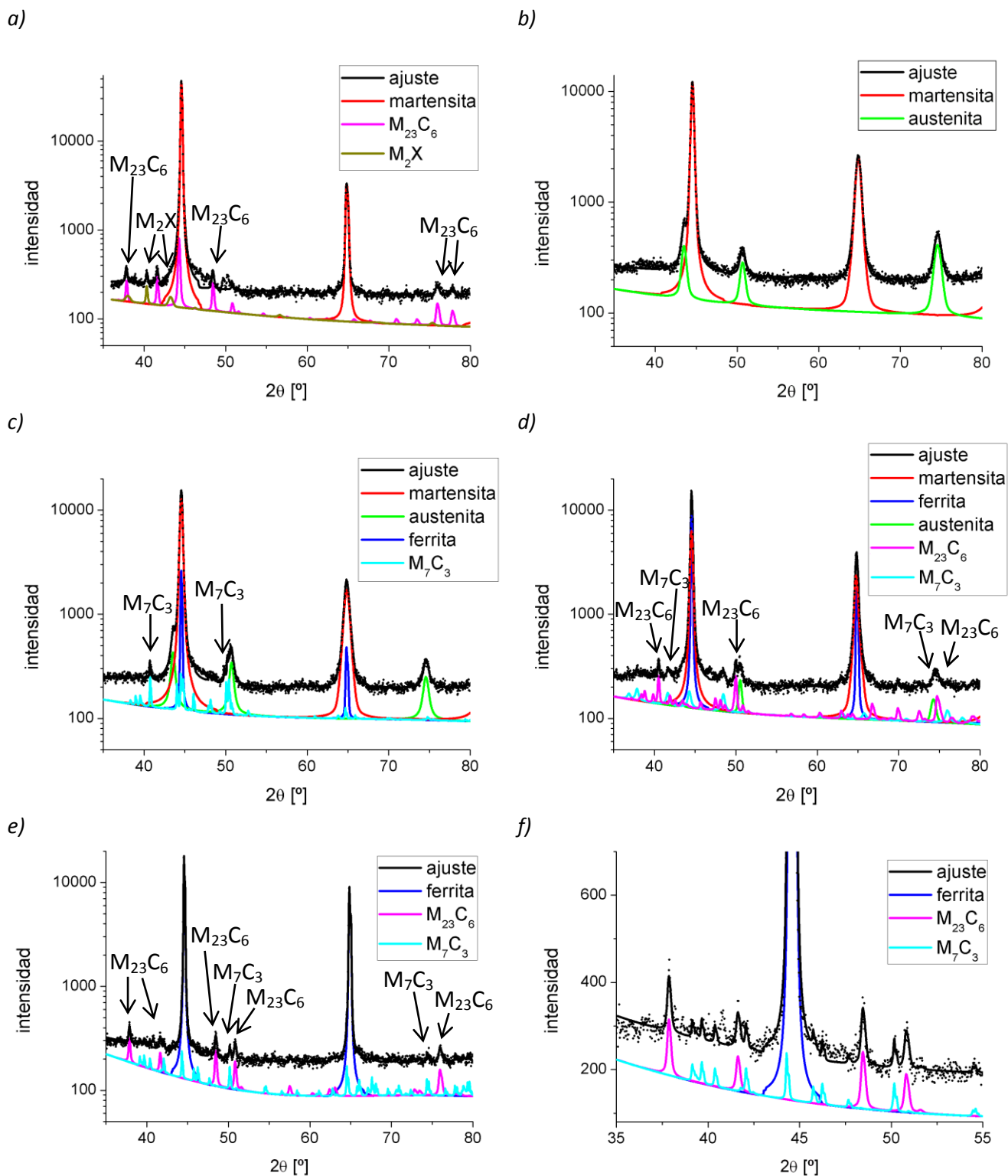


Fig. 5.16: Detalle de los ajustes de los difractogramas de las muestras (a) en estado de recepción, y enfriadas a (b) 300, (c) 100, (d) 50 y (e,f) 15 °C/h.

En la Fig. 5.16 se detallan las contribuciones de las distintas fases consideradas en los ajustes Rietveld. Estas fases se identificaron en base a la posición de los máximos de difracción, teniendo en cuenta además las observaciones metalográficas previas (secciones 5.3 y 5.4).

Por ejemplo, en el caso de las muestras de microestructura mixta, los picos de la matriz se ajustaron mediante la superposición de contribuciones martensíticas y ferríticas (ver Fig. 5.16 c y d). Los factores de escala de las dos fases fueron inicializados en base a las proporciones estimadas por análisis de imagen de las micrografías ópticas. Tras su refinamiento, estos factores se mantuvieron acordes con esas proporciones. En la Fig. 5.17 se puede ver una ampliación del ajuste del pico (110/011) de las muestras mixtas que posee una superposición de contribuciones martensítica y ferrítica. Para el ajuste de la fase martensítica se consideró ensanchamiento microestructural de los picos, mientras que para la fase ferrítica se consideró únicamente ensanchamiento instrumental.

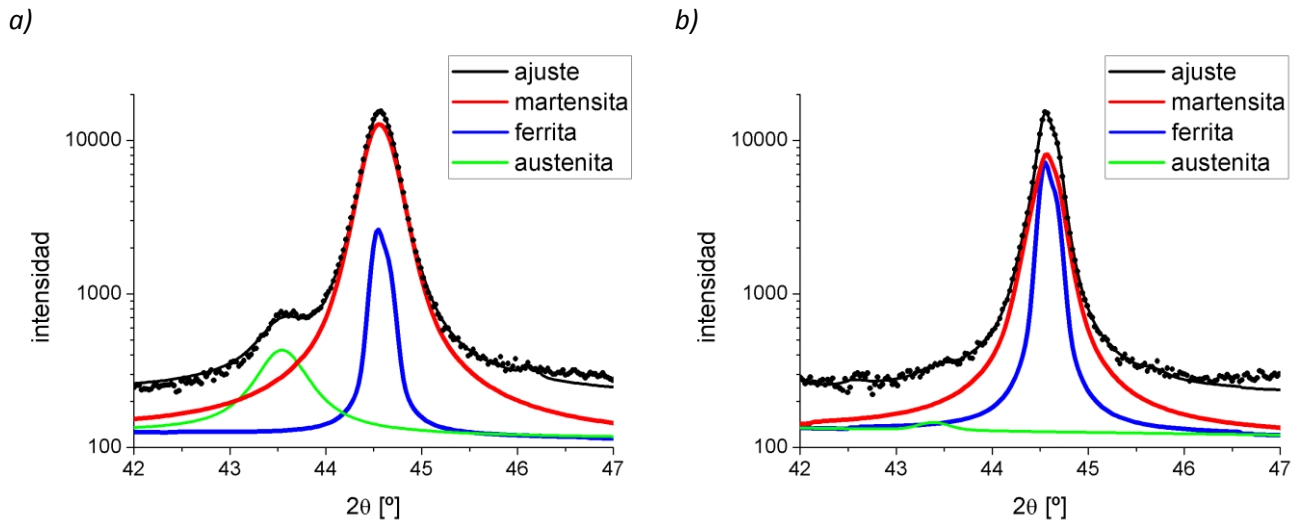


Fig. 5.17: Ampliación del pico (110/011) ajustado por la superposición de contribuciones ferrítica y martensítica en las muestras mixtas, correspondientes a las experiencias de enfriamiento a (a) 100 y (b) 50 °C/h.

En la totalidad de las muestras tratadas térmicamente, el valor de tamaño típico de la martensita obtenido a partir del ajuste Rietveld resultó cercano a 70 nm. Para la muestra en estado de recepción, en cambio, el tamaño fue de unos 350 nm, vinculado con el engrosamiento de listones por revenido.

Como se señala en la Fig. 5.16, en algunas de las muestras se identificaron picos minoritarios que podrían corresponderse con fases precipitadas de tipo M_2X , $M_{23}C_6$ y M_7C_3 , y que se consideraron en el ajuste Rietveld.

Para las fases minoritarias y para la austenita, el ensanchamiento microestructural se mantuvo como parámetro fijo durante el refinamiento, con tamaños típicos cercanos a los 20 nm.

En la Tabla 5.2 se muestran los parámetros cristalinos resultantes de los ajustes. El porcentaje de cada fase es proporcional al área relativa de sus picos de difracción.

Muestra	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	%
Recepción	Martensita	2.87274 (4)		2.87662 (7)	84±9
	M ₂₃ C ₆	10.630 (1)			7±1.0
	M ₂ X	4.7429(4)		4.468 (2)	6±1.0
Enf. 300 °C/h	Martensita	2.87490 (6)		2.8760 (1)	92±2
	Austenita	3.6006 (3)			8.0±0.1
Enf. 100 °C/h	Martensita	2.8753 (1)		2.8766 (2)	89±3
	Austenita	3.5998 (3)			5.1±0.4
	Ferrita	2.8754 (1)			3.2±0.1
	M ₇ C ₃	4.5078 (3)	7.048 (1)	12.008 (1)	2.7±0.2
Enf. 50 °C/h	Martensita	2.87401 (9)		2.8787 (1)	45±2
	Ferrita	2.87412 (3)			40±1
	Austenita	3.6120 (6)			1.0±0.1
	M ₂₃ C ₆	10.626 (2)			5.4±0.6
	M ₇ C ₃	4.5243 (6)	7.089 (2)	12.489 (2)	4.6±0.2
Enf. 15 °C/h	Ferrita	2.87380 (1)			99±5
	M ₂₃ C ₆	10.625 (1)			0.20±0.02
	M ₇ C ₃	4.5426 (4)	6.9898 (6)	12.178 (1)	0.50±0.03

Tabla 5.2: Parámetros cristalinos y porcentajes relativos correspondientes a cada fase, obtenidos a partir del ajuste Rietveld de los difractogramas.

5.5.4. Fases minoritarias

Para estudiar los posibles efectos de textura sobre la intensidad de los picos de las fases minoritarias se repitieron las mediciones de los patrones de difracción utilizando una dirección de incidencia perpendicular a la muestra (Fig. 5.18, 5.19 y 5.20).

Como se puede ver, la intensidad relativa de los picos de las fases $M_{23}C_6$ y M_7C_3 resulta sensible a la dirección de incidencia.

En particular, la muestra enfriada a 300 °C/h (Fig. 5.19) sólo presentó picos visibles de fases precipitadas al utilizar incidencia perpendicular, donde se observaron líneas que corresponderían a precipitación del tipo M_3C y M_7C_3 .

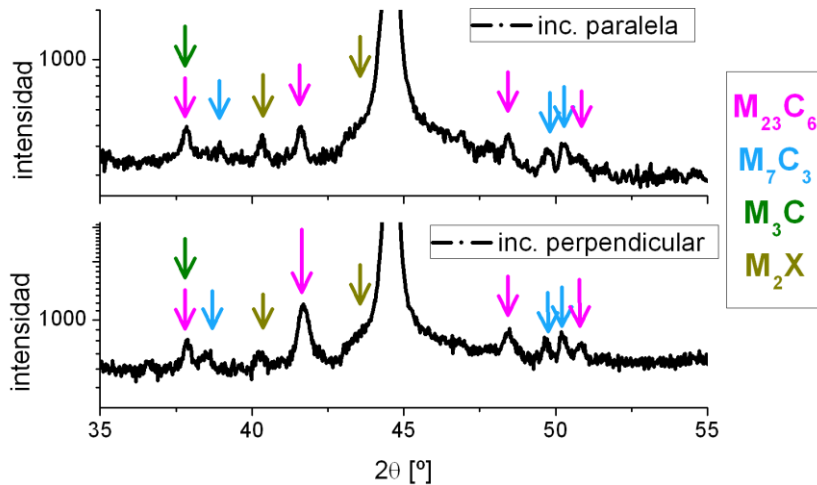


Fig. 5.18: Comparación entre los picos correspondientes a fases minoritarias al utilizar una dirección de incidencia paralela y perpendicular, para la muestra en estado de recepción.

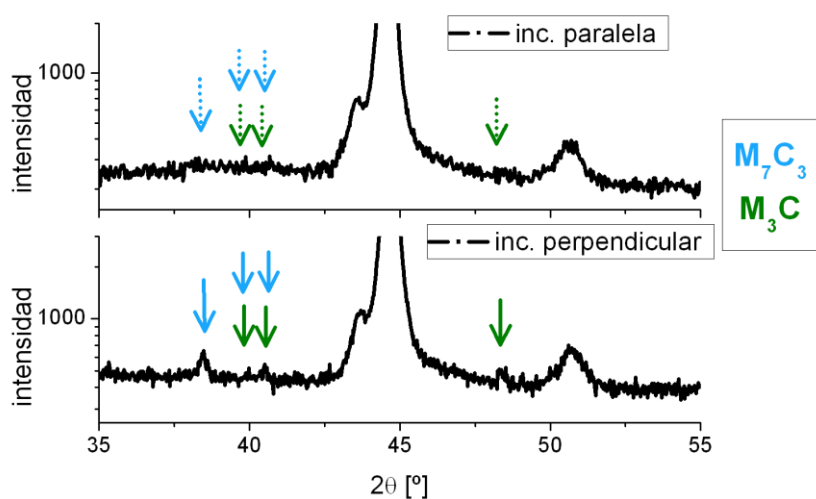


Fig. 5.19: Comparación entre los picos correspondientes a fases minoritarias al utilizar una dirección de incidencia paralela y perpendicular, para la muestra enfriada a 300 °C/h. La flecha punteada indica la no visibilidad de determinado pico de difracción.

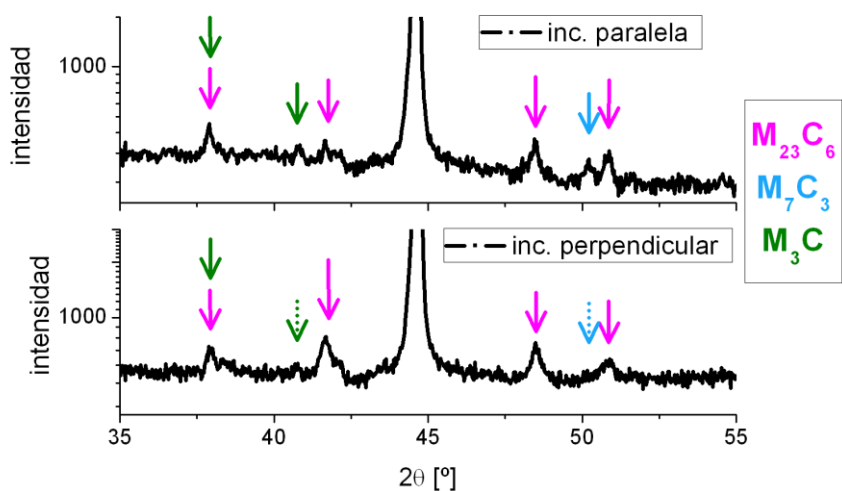


Fig. 5.20: Comparación entre los picos correspondientes a fases minoritarias al utilizar una dirección de incidencia paralela y perpendicular, para la muestra enfriada a 15 °C/h. La flecha punteada indica la no visibilidad de determinado pico de difracción.

5.6. Espectroscopía Mössbauer

5.6.1. Calibración en velocidades

El ajuste de la muestra de Fe- α de campo hiperfino conocido (33 T), permitió obtener la calibración en velocidades de cada canal, así como también el corrimiento isomérico de referencia (δ_{Fe}) para informar los resultados obtenidos en los ajustes subsiguientes.

En la Fig. 5.21 se muestra una de las calibraciones realizadas, para la que se obtuvo $v_{\text{máx}}=11.533$ mm/s y $\delta_{\text{Fe}}=(-0.109 \pm 0.001)$ mm/s. (La calibración se reiteró periódicamente al apagar o encender el equipo o al modificar el rango de velocidades).

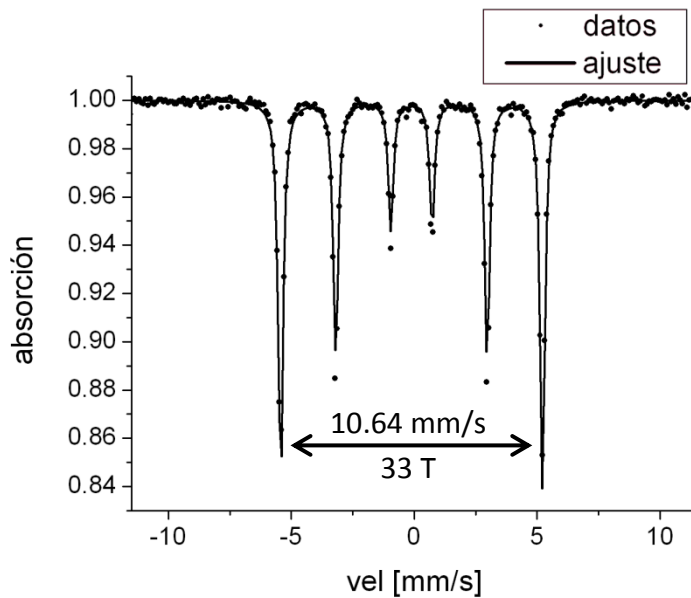


Fig. 5.21: Ejemplo de espectro Mössbauer del Fe- α utilizado para realizar una de las calibraciones de velocidad.

5.6.2. Resultados de los ajustes

En la Fig. 5.22 se presentan los espectros Mössbauer correspondientes al estado de recepción y a las cuatro muestras tratadas, señalándose los subespectros que conforman los ajustes. Los porcentajes relativos de cada subespectro y sus parámetros hiperfinos se muestran en la Tabla 5.3.

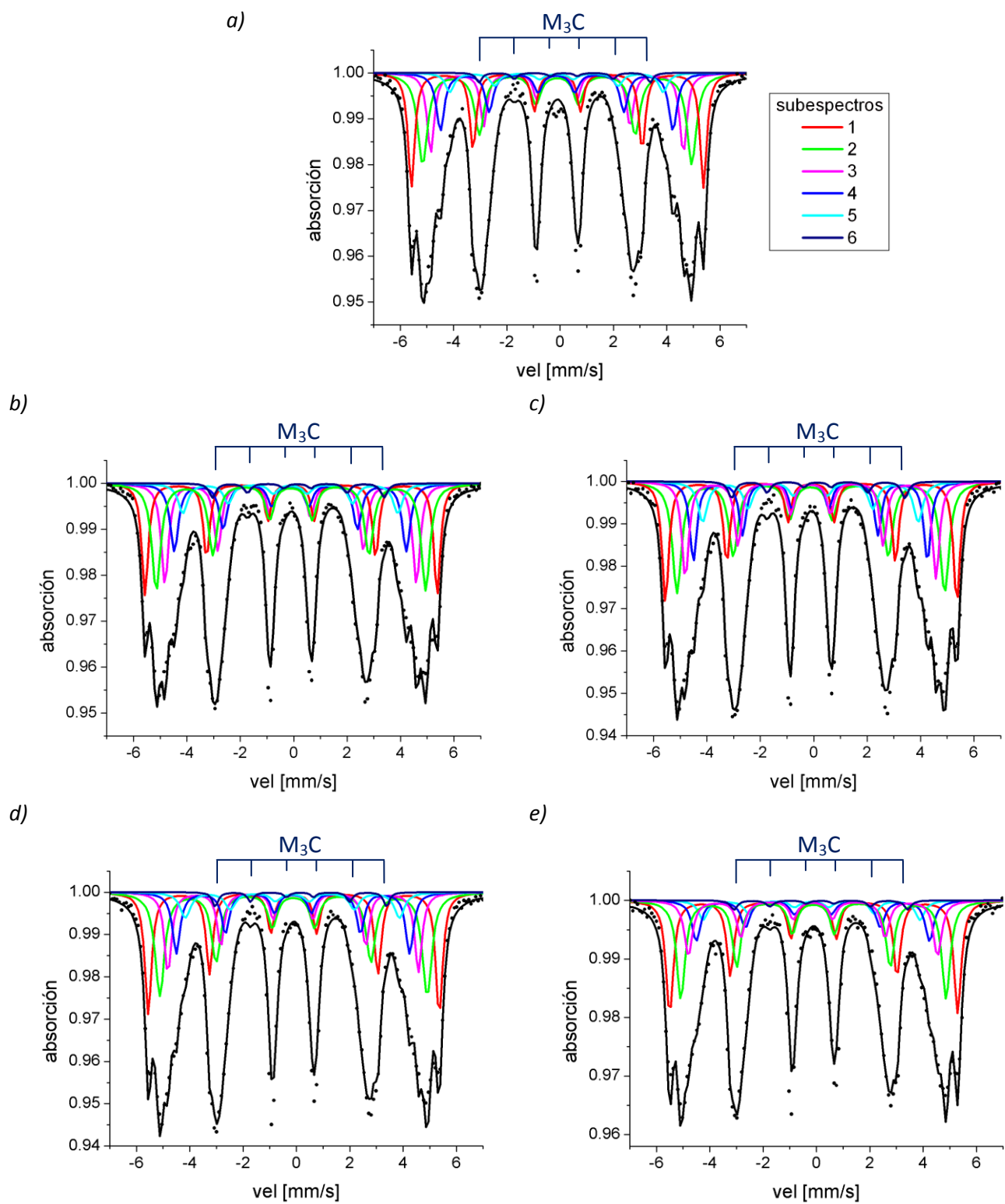


Fig. 5.22: Espectros Mössbauer y los ajustes correspondientes a (a) el estado de recepción, y a los enfriamientos a (b) 300, (c) 100, (d) 50 y (e) 15 °C/h.

Muestra	Subespectro	δ (mm/s)	$2\varepsilon_Q$ (mm/s)	B (T)	%
Recepción	1	0.012	0	33.99	21
	2	0.000	0	31.32	38
	3	-0.011	0	29.40	17
	4	-0.023	0	27.07	17
	5	-0.025	0	24.84	6
	6	0.259	0.03	19.93	1
Enf. 300 °C/h	1	0.012	0	33.98	18
	2	0.007	0	31.30	31
	3	-0.002	0	29.23	21
	4	-0.017	0	26.95	18
	5	-0.018	0	24.95	10
	6	0.260	0.03	19.93	2
Enf. 100 °C/h	1	0.013	0	33.84	19
	2	-0.002	0	31.10	34
	3	-0.003	0	29.13	17
	4	-0.017	0	27.19	14
	5	-0.017	0	25.03	13
	6	0.264	0.03	20.12	3
Enf. 50 °C/h	1	0.008	0	33.83	22
	2	-0.001	0	31.09	36
	3	-0.013	0	29.13	16
	4	-0.021	0	27.13	14
	5	-0.043	0	24.91	10
	6	0.260	0.03	19.91	2
Enf. 15 °C/h	1	0.005	0	33.49	28
	2	-0.004	0	30.83	32
	3	-0.020	0	28.96	17
	4	-0.025	0	27.12	13
	5	-0.075	0	25.23	8
	6	0.261	0.03	20.21	2

Tabla 5.3: Parámetros hiperfinos y porcentaje relativo aproximado correspondiente a cada subespectro considerado en los ajustes.

Los espectros medidos se ajustaron con seis sextetos (subespectros 1-6).

Los cinco primeros se asignaron a distintos entornos del Fe en la matriz martensítico-ferrítica. Se observa una tendencia decreciente en los valores de campo magnético hiperfino correspondientes, asociada al aumento del contenido de aleantes sustitucionales cercanos al Fe. Al analizar los subespectros se hace referencia a una matriz

martensítico-ferrítica ya que, en forma análoga a lo ocurrido en los difractogramas de rayos X, la técnica de espectroscopía Mössbauer no permite distinguir entre la martensita y la ferrita en aceros de bajo contenido de C. Estos aspectos se discutirán con mayor profundidad en el capítulo de Discusión (cap. 6).

Por otra parte, se asignó un sexteto adicional (6) minoritario, con abundancia relativa que no supera al 3%, y con campo hiperfino cercano a 20 T. El mismo correspondería a cementita aleada $((\text{Fe},\text{M})_3\text{C})$ [49].

En algunas muestras se observa además la presencia de contribuciones en la región central del espectro que podrían asociarse a precipitados de tipo paramagnético y/o austenita retenida. Estas contribuciones, no obstante, no se contemplan en el ajuste dado que se encuentran enmascaradas por la abundante matriz ferromagnética.

6. DISCUSIÓN

6.1. Transformaciones de fase de la matriz

Las transformaciones de fase de la matriz se estudiaron sobre la base de las curvas dilatométricas obtenidas y teniendo en cuenta los resultados de la observación metalográfica correspondientes a cada velocidad de enfriamiento. De este modo, se identificaron dos tipos de transformaciones de fase de acuerdo con la literatura previa.

La transformación de austenita en ferrita, en el rango entre 750 y 650 °C aproximadamente, ocurrió a velocidades de enfriamiento menores a 140 °C/h. La formación de ferrita (bcc) a partir de austenita (fcc) requiere de temperaturas elevadas (superiores a 600 °C) y de tiempo suficiente para completar la difusión de aleantes, fundamentalmente del C (intersticial) y el Cr (sustitucional). Estas características determinan la cinética lenta de esta transformación que, inclusive en enfriamientos a 25 °C/h se produjo de forma incompleta, dando lugar a microestructuras mixtas. A 15 °C/h, la velocidad de enfriamiento resultó suficientemente lenta para completar los procesos de difusión necesarios, por lo que la austenita transformó completamente en ferrita.

Se encontró también que las temperaturas de comienzo y finalización de la transformación a la ferrita tienen una tendencia decreciente a medida que aumenta la velocidad de enfriamiento (ver diagrama TEC, Fig. 5.5). Este comportamiento se encuentra asociado a la cinética de la transformación, cuyo comienzo se retrasa al acelerar el enfriamiento. Las temperaturas T_{inicio} y T_{final} se pudieron determinar sólo para velocidades de enfriamiento inferiores a 90 °C/h (con un porcentaje estimado de ferrita superior al 3%), debido al límite de detección del sistema dilatométrico.

La transformación martensítica ocurrió a temperaturas aproximadas entre 400 y 150 °C, en los casos en que la transformación de austenita en ferrita resultó incompleta o suprimida, como sucede en el rango de velocidades de enfriamiento entre 300 y 25 °C/h. Dado que esta transformación no involucra difusión, posee una cinética rápida y se produce en un rango de temperaturas más bajas que la transformación a la ferrita.

Sobre la base de los resultados obtenidos, se encontró que para las condiciones de austenización estudiadas, la velocidad crítica para la formación de ferrita (V_{α}) se encuentra entre 15 y 25 °C/h. La velocidad crítica para la formación de martensita (V_m), por su parte, está en el rango de 140-200 °C/h.

La temperatura de inicio de la transformación martensítica (M_s) resultó cercana a 350 °C, presentando una tendencia creciente con la disminución de la velocidad de enfriamiento. El aumento de estas temperaturas es atribuible a cambios en la composición de la fase austenítica. Este hecho puede relacionarse con la ecuación lineal de Andrews [50], fórmula empírica que describe la variación de la temperatura M_s con la concentración en peso de los elementos aleantes en la austenita

$$M_s = 539 - 423 C - 30.4 Mn - 12.1 Cr - 17.7 Ni - 7.5 Mo + 10 Co - 7.5 Si. \quad (6.1)$$

En los enfriamientos realizados a velocidades inferiores a 140 °C/h se produce una transformación parcial a la ferrita que trae aparejada una segregación de C intersticial desde la ferrita hacia la austenita. La precipitación de fases minoritarias asociada con esta segregación disminuye la cantidad de aleantes disueltos en la austenita. De este modo, el aumento de temperaturas encontrado resulta consistente con una disminución en la concentración de elementos aleantes principales como Cr y C en la austenita de alta temperatura.

Considerando la composición del acero bajo estudio (informada en la Tabla 4.1), se utilizó la fórmula de Andrews para calcular la temperatura M_s que correspondería al caso en que la totalidad de los aleantes se encontrasen en solución sólida en la fase austenítica de alta temperatura. La temperatura obtenida fue de 357 °C¹, valor que resulta comparable con las temperaturas M_s medidas para las muestras completamente martensíticas. Este resultado daría cuenta de que la mayoría de la precipitación hallada en la microestructura final de estas muestras no comenzó a formarse sino hasta después del comienzo de la transformación a la martensita, en un proceso de auto-revenido.

6.2. Microestructura resultante

A las velocidades de enfriamiento de 300 y 15 °C/h, se encontró la formación de estructuras completamente martensítica y completamente ferrítica respectivamente.

A velocidades intermedias –100 y 50 °C/h– la microestructura final resultó martensítico-ferrítica. A partir del análisis de imagen realizado se estimaron porcentajes de ferrita respectivos de 2.3 ± 0.5 y 46 ± 2 %.

¹ Cabe destacar que la fórmula de Andrews posee un margen de error de 14 °C, vinculado a la variación de M_s que se produce al modificar las temperaturas de austenizado en un rango entre 870 y 1200 °C.

Estos resultados concuerdan con la tendencia termodinámica a formar ferrita al enfriar desde la fase austenítica. La cinética de la transformación de fase asociada determina que cuando el enfriamiento es relativamente rápido, la formación de ferrita resulta interrumpida, como ocurre en las muestras mixtas, o suprimida, como en el caso del enfriamiento a 300 °C/h. Ocurre entonces que el porcentaje de ferrita aumenta al disminuir la velocidad de enfriamiento debido a la prolongación temporal de la transformación de austenita en ferrita.

Por su parte, la formación de martensita se encuentra asociada a un cambio de fase desde la austenita que no involucra difusión, de forma tal que el C retenido en solución sólida da lugar a una distorsión en las celdas unitarias hacia una estructura bct. Los esfuerzos de corte asociados que se producen en el seno del material generan la microestructura de listón que presentó esta fase.

6.3. Difracción de rayos X

En la Tabla 6.1 se comparan los parámetros de red publicados en la literatura [41,51] con los que se obtuvieron partir de los ajustes Rietveld en el presente trabajo. La tabla no posee los valores de referencia de la martensita debido a su fuerte dependencia con el contenido de C del acero.

En el caso particular de los aceros de bajo contenido de C, la determinación de los parámetros de red de la martensita presenta dificultades asociadas a la disminución de su tetragonalidad y al ensanchamiento microestructural de los picos del patrón de difracción que enmascara la posición de los máximos de Bragg.

Si bien hay evidencias de la validez de la ec. (1.1) para concentraciones de C hasta 0.01 % en peso [52], diversos autores han informado la presencia de una transición en la estructura cristalográfica de la martensita de bct a bcc (transición cúbica-tetragonal) por debajo de una composición crítica, que ha sido registrada en valores de 0.25 [53], 0.18 [54] y 0.03 [55] % C. La naturaleza de esta transición fue descrita por Zener y Khachaturyan [55] con una teoría de orden-desorden, según la cual la tetragonalidad de la martensita surge de una distribución preferencial de los átomos de C en los sitios intersticiales octaédricos de la red bcc. Siendo que actualmente la estructura de la martensita con bajo contenido de carbono se encuentra en discusión, en esta Tesis se optó por un modelo tetragonal para el acero bajo estudio, con un contenido de 0.13% C (máximo).

Fase	Parám. red (Å)	Ref. [41,51]	Recepción	Enf. 300 °C/h	Enf. 100 °C/h	Enf. 50 °C/h	Enf. 15 °C/h
Marten.	a	--	2.87274 (4)	2.87490 (6)	2.8753 (1)	2.87401 (9)	--
	c	--	2.87662 (7)	2.8760 (1)	2.8766 (2)	2.8787 (1)	
Ferrita	a	2.867 (1)	--	--	2.8754 (1)	2.87412 (3)	2.87380 (1)
Austen.	a	3.57 (1)*	--	3.6006 (3)	3.5998 (3)	3.6120 (6)	--
M ₂ X	a	4.77 (2)	4.7429(4)	--	--	--	--
	c	4.43 (1)	4.468 (2)				
M ₂₃ C ₆	a	10.64 (1)	10.630 (1)	--	--	10.626 (2)	10.625 (1)
M ₇ C ₃	a	4.53 (1)	--	--	4.5078 (3)	4.5243 (6)	4.5426 (4)
	b	7.01 (1)			7.048 (1)	7.089 (2)	6.9898 (6)
	c	12.14 (1)			12.008 (1)	12.489 (2)	12.178 (1)

Tabla 6.1: Parámetros de red de las fases consideradas en los ajustes Rietveld, en comparación con valores de referencia publicados en la literatura. (*: extrapolación de ref. [51])

Los parámetros a y c y el cociente c/a de la martensita obtenidos a partir del ajuste Rietveld, se grafican en las Fig. 6.1 y 6.2 en función de la velocidad de enfriamiento de las muestras analizadas. Como se puede ver, la tetragonalidad de la martensita disminuye con el aumento de la velocidad de enfriamiento, sugiriendo una posible disminución del contenido de C en la celda unitaria. Este comportamiento implicaría que la fase martensítica en las muestras mixtas debe poseer un contenido de C en solución sólida mayor que en la muestra completamente martensítica.

Por otra parte, el aumento en la temperatura M_s que presentan las muestras mixtas se atribuyó en la sección 6.1 a una disminución del C disuelto en la fase austenítica de alta temperatura, asociada a la formación de ferrita y la consecuente precipitación de fases minoritarias (carburos o carbonitruros). La conciliación de ambos resultados llevaría a asumir que la *disminución* del contenido de C en la austenita es, sin embargo, compatible con un *aumento* de la cantidad de C retenida en la martensita hasta temperatura ambiente en las muestras de microestructura mixta. En consonancia con esta observación aparentemente contradictoria, las micrografías electrónicas de las muestras mixtas (sección 5.4) sugieren -en el seno de la fase martensítica- una cantidad de precipitación menor que la muestra enfriada a 300 °C/h; esta estimación debe ser corroborada

cuantitativamente en el futuro. En otras palabras, el proceso de auto-revenido de la martensita luego de la formación del constituyente (ferrita + carburos) podría diferir significativamente del mismo proceso en el caso de la muestra de estructura martensítica “pura”.

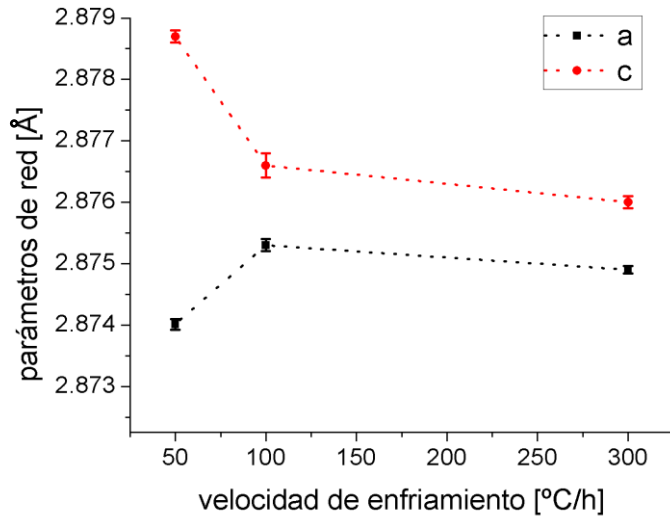


Fig. 6.1: Parámetros de red de la martensita hallados en función de la velocidad de enfriamiento. Las líneas punteadas se trazaron para visualizar la tendencia de los datos.

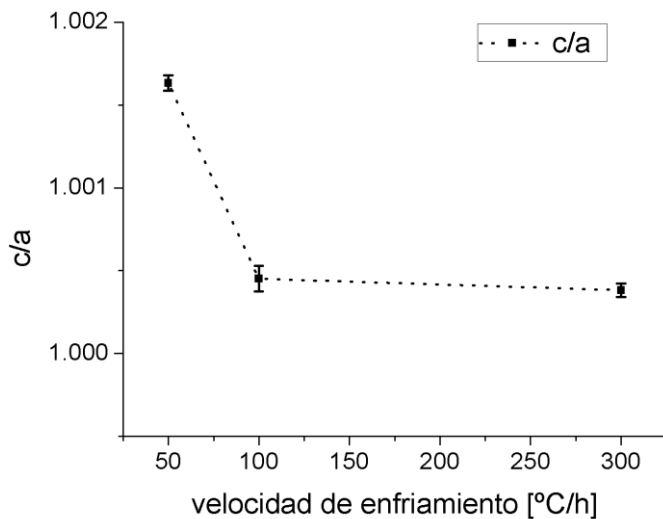


Fig. 6.2: Cociente c/a de la martensita hallado en función de la velocidad de enfriamiento. Las líneas punteadas se trazaron para visualizar la tendencia de los datos.

El parámetro de red obtenido para la ferrita, por su parte, presenta buen acuerdo con el valor de referencia, informado para el hierro puro. El aumento del parámetro de red

correspondiente a la experiencia enfriada a 100 °C/h, en relación a las otras dos que también presentaron fase ferrítica, no resulta significativo dada la baja fracción en volumen que posee la ferrita en esa muestra.

En cuanto a la austenita retenida, se advierte un aumento de su parámetro de red en el caso de la muestra enfriada a 50 °C/h. Esta variación en el tamaño de la celda unitaria se puede asociar a una mayor cantidad de C en solución sólida y es compatible con inhomogeneidades en la distribución del C en la austenita de alta temperatura. Dado que el C es un potente estabilizador de la fase γ , es razonable que su concentración tienda a ser más elevada en la fracción de la austenita que se retiene hasta temperatura ambiente. También es esperable que este mecanismo de estabilización se evidencie a velocidades de enfriamiento bajas (experiencia de enfriamiento a 50 °C/h), cuando la cinética desfavorece la retención de austenita.

A causa de que la austenita es metaestable a baja temperatura, el parámetro de referencia que se cita en la Tabla 6.1 proviene de la extrapolación a temperatura ambiente de las ecuaciones empíricas halladas en [51] para austenita en el rango de 1100-1600 °C.

Considerando los posibles errores acarreados por sus fracciones en volumen relativamente bajas, los parámetros de red hallados para las fases precipitadas resultan aceptables con respecto a los valores citados en la literatura.

Cabe destacar también que los porcentajes de ferrita resultantes del ajuste Rietveld muestran buen acuerdo con los que se obtuvieron metalográficamente a partir del análisis de imagen (Tabla 6.2), teniendo en cuenta que, como se mencionó en la sección 5.3.1, el análisis de imagen incluye la precipitación dentro de los porcentajes correspondientes a cada región de la matriz.

Muestra	Ajuste Rietveld		Análisis de imagen	
	F	M	F	M
Enf. 100 °C/h	3.2±0.1	89±3	2.3±0.5	97.7±0.5
Enf. 50 °C/h	40±1	45±2	46±2	54±2

Tabla 6.2: Comparación entre los porcentajes de fase hallados a partir del ajuste Rietveld y los que arrojó el análisis de imagen de las micrografías ópticas.

6.4. Estructura hiperfina de la matriz

La discriminación entre martensita y ferrita a partir de la técnica de espectroscopía Mössbauer, se basa en la presencia de carbono intersticial en la red martensítica que produce alteraciones en el campo magnético hiperfino del hierro metálico.

En el trabajo de Ron y col. [45]. se plantea que la estructura cristalina de la martensita se encuentra conformada por tres celdas unitarias, una bcc, y otras dos bct (bct 1 y bct 2) con distinto cociente c/a . Estas estructuras surgen de la distorsión de los parámetros de red introducida por la presencia de átomos de carbono que pueden ocupar ninguno, uno o dos sitios intersticiales por celda unitaria. Según estos autores, los parámetros de red a y c que se informan generalmente para la martensita son los valores medios que resultan de estas tres estructuras.

De acuerdo con el análisis realizado en esa publicación mediante espectroscopía Mössbauer, la técnica discrimina esas tres contribuciones que cuentan con campos hiperfinos de 33,0 (bcc), 30,4 (bct 1) y 27,4 T (bct 2). Adicionalmente, se observa que la intensidad de estas contribuciones depende del contenido de carbono.

En el caso particular del acero P92, con 0.13% C (máximo), las contribuciones bct resultan despreciables. Para el análisis de los espectros, se consideró entonces una matriz de tipo bcc.

Los subespectros utilizados para modelar la matriz en los ajustes se plantearon teniendo en cuenta el trabajo de Wertheim y col. [56], en el que se estudian los campos magnéticos hiperfinos que contribuyen al espectro Mössbauer de aleaciones ferromagnéticas binarias ricas en hierro de tipo FeX (donde X=Ti, V, Cr, Mn, Co, Ru, Al, Ga o Sn es el elemento aleante).

Para describir estos campos, dichos autores plantean la expresión semi-empírica

$$B(m, n) = B_{Fe}(1 + an + bm)(1 + kc) \quad (6.2)$$

donde el número de aleantes sustitucionales ubicados como primeros (n) y segundos (m) vecinos en la red bcc del Fe modifican proporcionalmente el campo del Fe puro (B_{Fe}). En la fórmula, c es la concentración atómica del aleante y a , b y k son las constantes de proporcionalidad.

Considerando que $a, b < 0$ y $k > 0$ (para todos los elementos analizados excepto el Co que posee carácter magnético), la ecuación da cuenta de una interacción de corto alcance

entre los átomos aleantes y el Fe que genera una disminución de la densidad de espín local y en consecuencia disminuye el campo hiperfino. En el caso particular en que $n, m=0$, en cambio, el campo hiperfino es mayor al que poseería el Fe puro. Este resultado indicaría que los átomos de Fe que no cuentan con aleantes cercanos, ven alterada su densidad de espín debido a un efecto de reacomodamiento de largo alcance causado por la disminución local de campos hiperfinos en los átomos de Fe que sí poseen aleantes cercanos.

La proporción en que cada uno de los campos contribuye al espectro, se puede calcular a partir de la fórmula

$$P(n, m) = \binom{8}{n} \binom{6}{m} c^{n+m} (1 - c)^{14-n-m}, \quad (6.3)$$

que considera una distribución aleatoria de los aleantes en la red bcc del Fe, para la cual el número de primeros y segundos vecinos es de 8 y 6 respectivamente.

Para las muestras estudiadas en el presente trabajo se analizó entonces el efecto que el Cr genera sobre los campos hiperfinos que componen el espectro, debido a que es el aleante mayoritario del acero P92 y a que posee una alta probabilidad de sustituir al hierro en la red (dado que poseen radios atómicos similares; Fe:1.56 Å, Cr:1.66 Å). Considerando la ec. (6.2) y la concentración de Cr del acero (9.3 %at), se calcularon los valores de campos correspondientes a distintos valores de n y m . (Los parámetros a , b y k correspondientes al Cr son respectivamente, -0.083, -0.07 y 0.4 [56]).

Se encontró que para $N=n+m$ fijo, los campos toman valores próximos. Por esta razón, para cada valor de N se calculó un valor de campo hiperfino medio, ponderado según la ec. (6.3). En la Tabla 6.3 se muestran los resultados del cálculo y los porcentajes correspondientes para valores de $N \leq 4$, los cuales representan el 99,5 % de las contribuciones al espectro.

N	(n, m)	B [T]	%
0	(0, 0)	34,2	26,7
1	(1, 0); (0,1)	31,5	37,0
2	(2,0); (1,1); (0,2)	28,9	23,8
3	(3,0); (2,1); (1,2); (0,3)	26,2	9,4
4	(4,0); (3,1); (2,2); (1,3); (0,4)	23,6	2,6

Tabla 6.3: Campos hiperfinos medios y porcentajes calculados según las ecuaciones (6.2) y (6.3) para cada valor de N .

En base a los valores obtenidos, se asignó un valor de N a cada subespectro utilizado para modelar la matriz en las muestras analizadas. La relación entre los campos hiperfinos correspondientes y N se ajustó con una función lineal, obteniendo para cada muestra coeficientes de correlación lineal entre 0.991 y 0.998 (Fig. 6.3). En acuerdo con el modelo de Wertheim, se observa que los campos magnéticos hiperfinos decrecen con el valor de N, es decir, a mayor cantidad de Cr en las primeras esferas de coordinación del Fe.

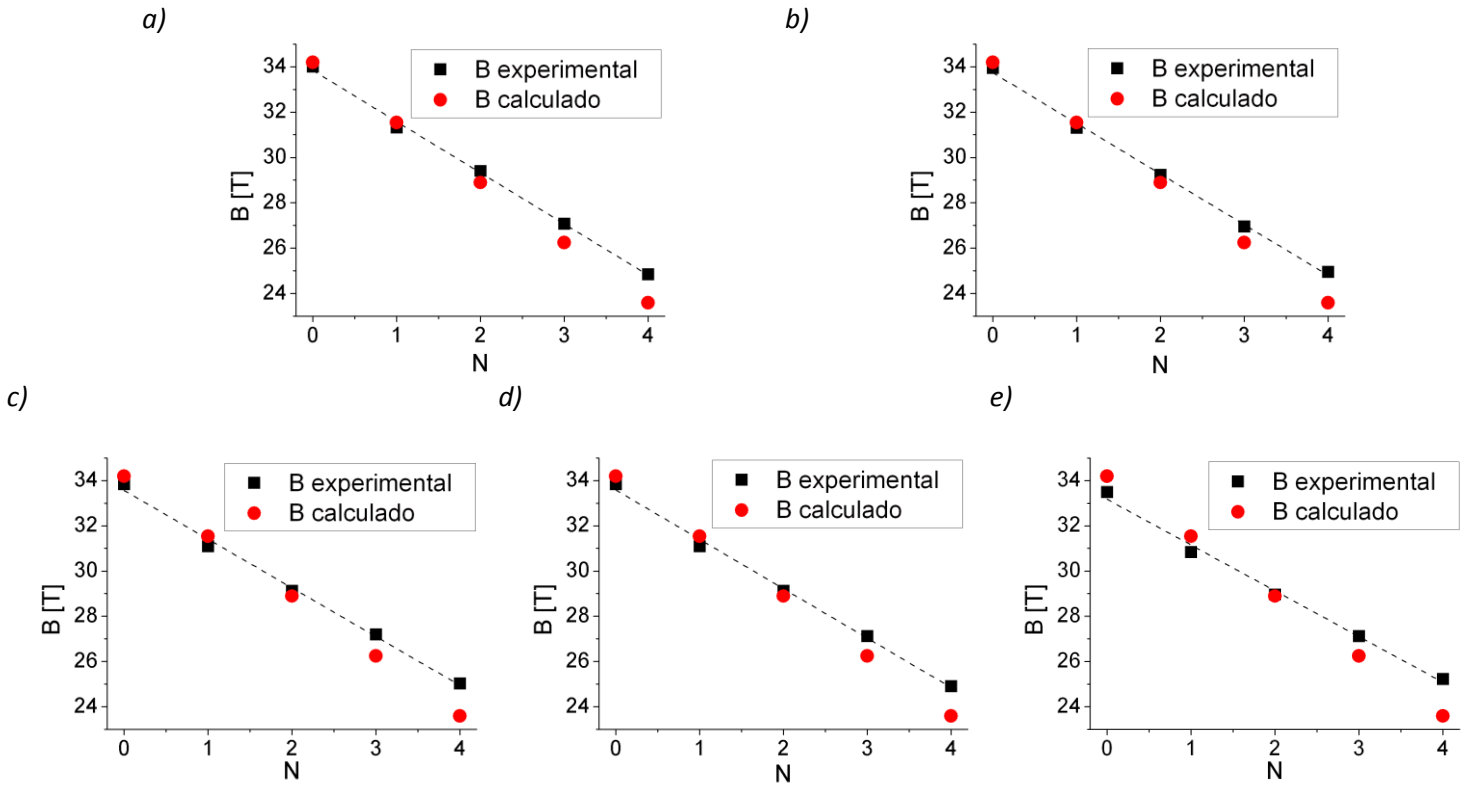


Fig. 6.3: Campos magnéticos hiperfinos experimentales y calculados [56] para cada muestra en función de N: (a) estado de recepción y muestras enfriadas a (b) 300, (c) 100, (d) 50 y (e) 15 °C/h. Las líneas punteadas indican el ajuste lineal realizado sobre los datos experimentales.

En la misma figura, se puede ver que los campos hiperfinos obtenidos y los valores calculados presentan buena correspondencia para $N=0, 1$ y 2 . Este resultado indicaría que, de acuerdo con su alta probabilidad de sustituir al Fe en la red bcc, el Cr es un elemento que predomina como primer y segundo aleante sustitucional ($N=1,2$) en las primeras esferas de coordinación. Asimismo, el efecto de largo alcance generado por la presencia de Cr explica correctamente el aumento del campo hiperfino de los átomos de Fe que no poseen aleantes sustitucionales cercanos ($N=0$).

Para los valores de $N=3$ y 4 se observa un apartamiento de los valores medidos por sobre los valores calculados, que podría estar asociado a la presencia de otros aleantes además del Cr que no se consideran en el modelo teórico, y/o a Cr u otros elementos aleantes en esferas de coordinación más alejadas. Por ejemplo, elementos como el Mn y el V, poseen coeficientes a y b menores (en módulo) que los correspondientes al Cr, lo que permite explicar que la pendiente experimental de B en función de N resulte menos pronunciada que la correspondiente a los datos calculados.

El análisis precedente permite interpretar también la Fig. 6.4 donde los porcentajes de contribución de cada subespectro, obtenidos a partir de los ajustes de los espectros Mössbauer, se comparan con los valores calculados. Como se puede ver, la concentración de Cr considerada en los cálculos permite describir correctamente el máximo de probabilidad que presenta la contribución correspondiente a $N=1$. La subestimación de los porcentajes teóricos en relación a los que se obtuvieron experimentalmente para $N=3,4$, se podría corresponder, como se mencionó anteriormente, con distribuciones de otros aleantes en la red bcc, que no se consideran en la ec. (6.3).

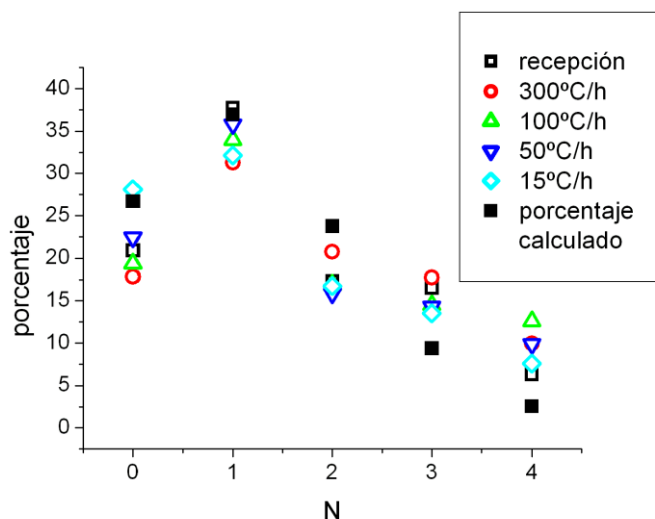


Fig. 6.4: Porcentaje de contribución de cada subespectro al espectro total en función de N correspondiente a cada muestra, en contraste con los valores calculados [56].

Adicionalmente, los valores de corrimiento isomérico de los subespectros presentaron una tendencia decreciente con el aumento de átomos de aleantes (Cr) (como se puede ver en la Tabla 5.3). Esta disminución de corrimiento isomérico se encuentra vinculada a un aumento de la densidad electrónica en orbitales s , que en este caso es generada por la

mayor atracción que experimentan los electrones hacia los átomos de Fe que hacia los de Cr, dada su mayor electronegatividad.

6.5. Austenita retenida

Los difractogramas de rayos X dieron cuenta de la presencia de austenita retenida para las muestras enfriadas a 300, 100 y 50 °C/h. Los porcentajes determinados a partir de los refinamientos Rietveld, resultaron crecientes con la velocidad de enfriamiento, con valores situados entre 8 y 1 %.

Este resultado se corresponde con la metaestabilidad de la austenita a temperatura ambiente, es decir, al utilizar velocidades de enfriamiento menores se evidencia su tendencia termodinámica a transformar completamente en ferrita o martensita.

Debido a su carácter paramagnético, la austenita contribuye a los espectros Mössbauer con una estructura típica de singulete o doblete que se distingue en forma clara de las contribuciones ferromagnéticas (de la martensita o de la ferrita), permitiendo cuantificar la cantidad de austenita retenida en aceros [46,57].

En los espectros medidos, no obstante, la zona central del espectro resulta difícil de dilucidar frente a las contribuciones mayoritarias de la matriz ferromagnética. En la Fig. 6.5 se muestra una ampliación de la zona central del espectro para la muestra enfriada a 300 °C/h, en la cual se vislumbra la presencia de uno o más subespectros paramagnéticos que podrían corresponder a la fase austenita y/o a algún tipo de precipitado.

No se descarta tampoco que la preparación de muestras asociada a la espectroscopía Mössbauer (realización del polvo), haya producido descomposición de la austenita, dada su condición de metaestabilidad.

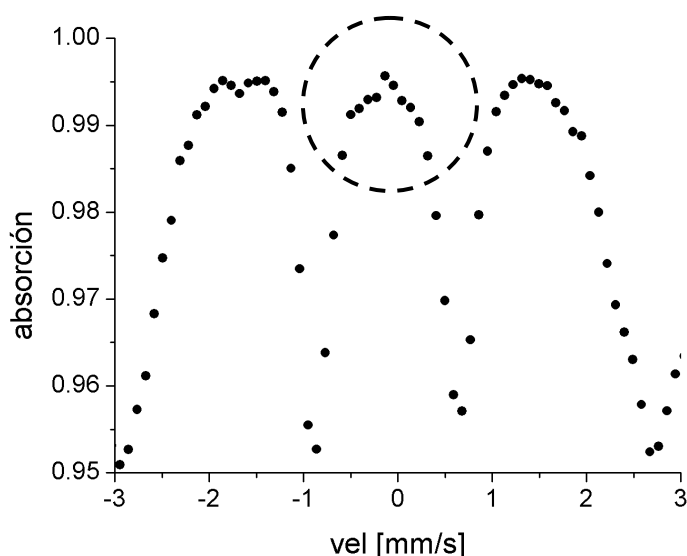


Fig. 6.5: Detalle de la zona central del espectro de la muestra enfriada a 300 °C/h, donde se vislumbra la posible presencia de contribuciones paramagnéticas.

La retención de la fase austenita hasta temperatura ambiente ha sido ya informada para una variedad de condiciones metalúrgicas en trabajos previos relacionados con aceros 9% Cr, en los que fue identificada en base a difracción de rayos X [58] y microscopía electrónica de transmisión (TEM) [59]. En lo que respecta específicamente al acero grado P92, pequeñas cantidades de austenita retenida han sido detectadas por TEM en los bordes de listones martensíticos luego de un tratamiento en fase austenítica a 970 °C durante 2 horas [60].

En este sentido, es interesante notar que en las experiencias realizadas en esta Tesis, se pudo identificar claramente la austenita retenida no sólo en el caso de transformación completa a la martensita (experiencia de enfriamiento a 300 °C/h) sino también cuando se produjo una estructura mixta ferrita-martensita (experiencias de enfriamiento a 100 °C/h y 50 °C/h), esto es, en casos en que la fracción de martensita es considerablemente menor. Según nuestra revisión bibliográfica, no se ha informado hasta el momento la detección de austenita retenida a tan bajas velocidades de enfriamiento. Cabe especular sobre la posible estabilización de la austenita debido a aumentos locales de la concentración de C, en acuerdo con el aumento del parámetro de red de la austenita observado en la experiencia enfriada a 50 °C/h (sección 6.3).

La identificación de la austenita se puede complementar a futuro con técnicas como TEM-SADP (Patrón de difracción de área seleccionada) que permite identificar localmente

estructuras cristalinas. En ese caso, es necesario procurar que la preparación de muestras no produzca descomposición de la austenita.

Según lo informado en la literatura previa [60], cabe investigar la presencia de austenita retenida en bordes de listón, como podría ser el caso de las formaciones que se hallaron en la muestra enfriada a 300 °C/h (ver Fig. 6.6).

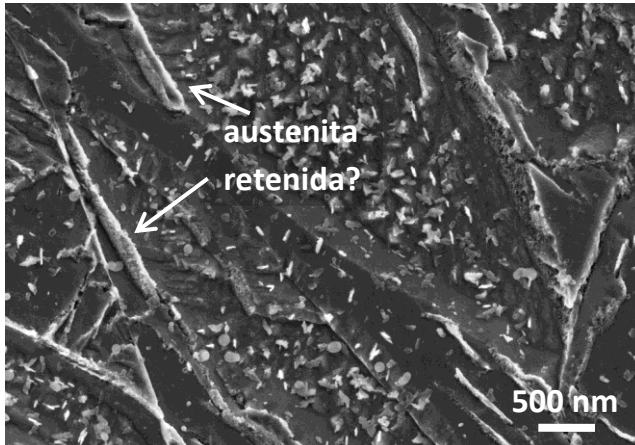


Fig. 6.6: Posibles formaciones de austenita retenida en bordes de listones martensíticos. Micrografía correspondiente a la muestra enfriada a 300 °C/h.

6.6. Fases precipitadas

La Tabla 6.4 sintetiza el listado de las fases precipitadas cuya presencia se sugiere sobre la base del análisis con las técnicas de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

Muestra	Matriz	Microscopía electrónica	Difracción de rayos X	Espectroscopía Mössbauer
Recepción	M	Facetados, Esferas	$M_{23}C_6$, M_2X	M_3C
Enf 300 °C/h	M	Bastoncillos, Rosetas		M_3C
Enf 100 °C/h	M	Bastoncillos, Rosetas	M_7C_3	M_3C
	F	Fibras, Facetados, Coalescidos		
Enf 50 °C/h	M	Bastoncillos, Rosetas	$M_{23}C_6$, M_7C_3	M_3C
	F	Fibras, Facetados, Coalescidos		
Enf 15 °C/h	F	Bandas, Facetados	$M_{23}C_6$, M_7C_3	M_3C

Tabla 6.4: Precipitación sugerida en base a microscopía electrónica de barrido por emisión de campo, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. (M: martensita, F: ferrita).

8.2.1. Estado de recepción

En el estado de recepción se observaron precipitados de morfología facetada, con tamaños típicos de 150-250 nm y sitios de nucleación en ex-bordes de grano austeníticos. Este tipo de precipitación concuerda con la identificada como $M_{23}C_6$ en [61] y [62], para aceros con 9 y 12 % Cr respectivamente. En ambas publicaciones la observación mediante microscopía electrónica se complementó con una identificación local mediante EDX (Espectroscopia de rayos X dispersiva en energía, para análisis composicional) y SADP sobre réplicas por extracción con carbono.

El análisis del patrón de difracción correspondiente a dicha muestra apunta en el mismo sentido, ya que presentó picos atribuibles a la fase $M_{23}C_6$.

Tanto la distribución como el tipo de precipitados en el estado de recepción resultaron distintos a los que presentaron las otras muestras analizadas. Esto se vincula con el tratamiento de revenido que posee el estado de recepción, el cual favorece la nucleación de fases precipitadas de acuerdo con la secuencia: *Matriz (solución sólida)* $\rightarrow M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$.

8.2.2. Muestras tratadas

En cuanto a las muestras tratadas térmicamente, se observaron morfologías de precipitación distintas en zonas ferríticas y martensíticas.

En la zona martensítica se encontró precipitación en el interior de los listones con forma de bastoncillos orientados (ancho: 20-40 nm, largo: 60-150 nm) y de tipo “roseta” (100-200 nm). Ambas morfologías fueron observadas en aceros P91 [63], en donde se propuso que el tipo roseta podía corresponder a clusters de precipitados de tipo bastoncillo, con posterior coalescencia.

La morfología y el tamaño de los bastoncillos guardan correspondencia con la precipitación informada como M_3C por Jones y col. [64] en aceros P91 normalizados, y por Ennis y col. [60] en aceros P92 austenizados a 970°C durante 2 horas. Posiblemente debido a su pequeña fracción en volumen, esta fase no presentó picos visibles en los difractogramas de rayos X. Al utilizar una dirección perpendicular de incidencia, no obstante, se vislumbran picos atribuibles a esta fase (Fig. 5.19). En este sentido, la presencia de efectos de tipo textura concuerda con la observación de orientaciones preferenciales en los bastoncillos.

En la ferrita, en cambio, se observó una mayor variedad y cantidad de fases precipitadas como las fibras (ancho <40 nm, largo: 200-1000 nm), los facetados pequeños (<50 nm) y las estructuras formadas por fases precipitadas coalescidas. Estas últimas, presentan una morfología similar a la hallada en [62] para precipitación $M_{23}C_6$ coalescida durante ensayos prolongados de termofluencia.

La muestra completamente ferrítica (experiencia enfriada a 15 °C/h) presentó precipitados con morfología de bandas, como posible resultado de una nucleación en la interfase durante la transformación de la austenita a la ferrita [3]. La variedad de morfologías de precipitación halladas en esta muestra es menor a la que se observó en la zona ferrítica de las muestras mixtas. Este hecho puede vincularse con que algunos de los precipitados observados en el caso de las muestras mixtas posean el carácter de fases intermedias en la secuencia de precipitación, y que a velocidades de enfriamiento menores tiendan a formar otras fases propias del equilibrio termodinámico. También puede proponerse que el tipo de precipitación observada en muestras mixtas haya tendido a formar estructuras con morfología coalescida en la muestra completamente ferrítica.

El análisis de los espectros Mössbauer dio lugar a la identificación de una contribución asociada al carburo M_3C en todos los espectros analizados, en porcentajes menores a 3 % y con campo hiperfino cercano a 20 T. Sobre la base de publicaciones relativas al análisis Mössbauer de la cementita [47,49] y teniendo en cuenta que el Cr es el aleante mayoritario del acero, el campo hiperfino encontrado correspondería a cementita aleada de tipo $(Fe_{1-x}Cr_x)_3C$, con $x \approx 0.1$.

La identificación de contribuciones correspondientes a la cementita incluso en la muestra completamente ferrítica, indicaría la existencia de otro tipo de morfologías asociadas a este precipitado, además de los bastoncillos hallados en regiones martensíticas.

En todas las muestras se observaron contribuciones minoritarias en la región central del espectro Mössbauer que podrían asignarse a precipitados paramagnéticos (y/o austenita retenida, como se discutió en la sección 6.5). Una ampliación del espectro del estado de recepción -en el cual estas contribuciones centrales resultaron las más notorias- se grafican en la Fig. 6.7 en conjunto con algunas posiciones típicas informadas en la literatura [47,48] para dobletes correspondientes a las fases $M_{23}C_6$, M_7C_3 y M_2X .

Para poder dilucidar esta región del espectro, sería apropiado reforzar las contribuciones de los precipitados al espectro Mössbauer a partir de una preparación de muestras que involucre una disolución selectiva de la matriz.

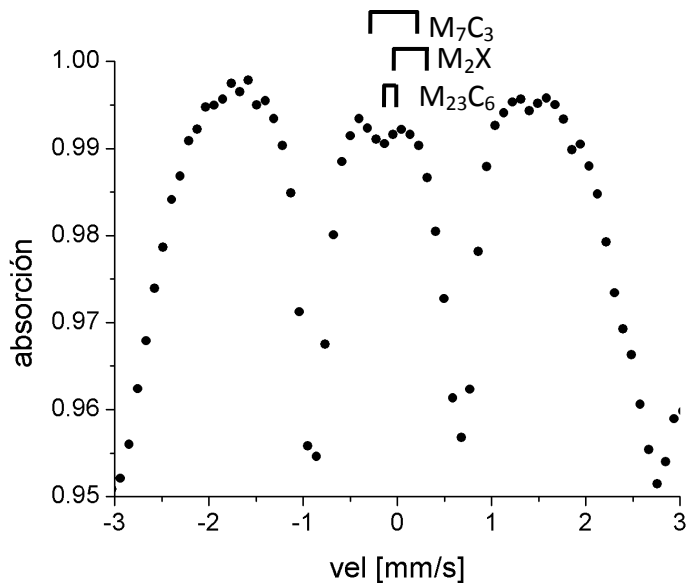


Fig. 6.7: Detalle de la zona central del espectro de la muestra en estado de recepción, indicando posiciones típicas para dobletes de posibles fases precipitadas.

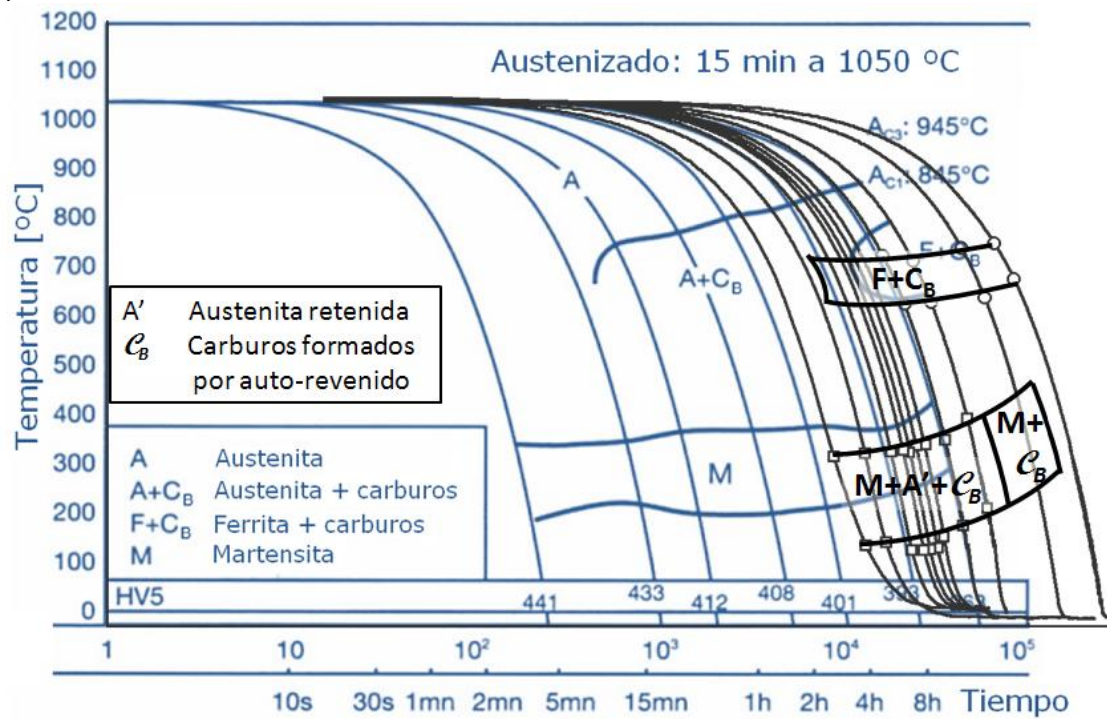
Como trabajo a futuro, las hipótesis relativas a la identificación del tipo de precipitados presentes, deben ser contrastadas mediante técnicas como TEM-EDX y TEM-SADP que permiten obtener información local sobre composición y estructura cristalina de fases con tamaños de algunas decenas de nanómetros.

6.7. Modificaciones propuestas al diagrama TEC

En base a los resultados que aportaron las distintas técnicas experimentales, se propusieron modificaciones (Fig. 6.8) a los diagramas TEC publicados en la literatura [18,19].

La superposición realizada sobre los diagramas citados tiene como fin facilitar su comparación con las temperaturas y los límites de los campos hallados en esta Tesis. No obstante, es necesario tener en cuenta que las condiciones de austenización de estos diagramas son diferentes a las utilizadas y que además presentan una ligera variabilidad en la composición química del acero. Esta variabilidad composicional permitiría explicar las diferencias de unos 50 °C entre las temperaturas que limitan el campo martensítico obtenido y el que se informa en [18] (Fig. 6.8 a).

a)



b)

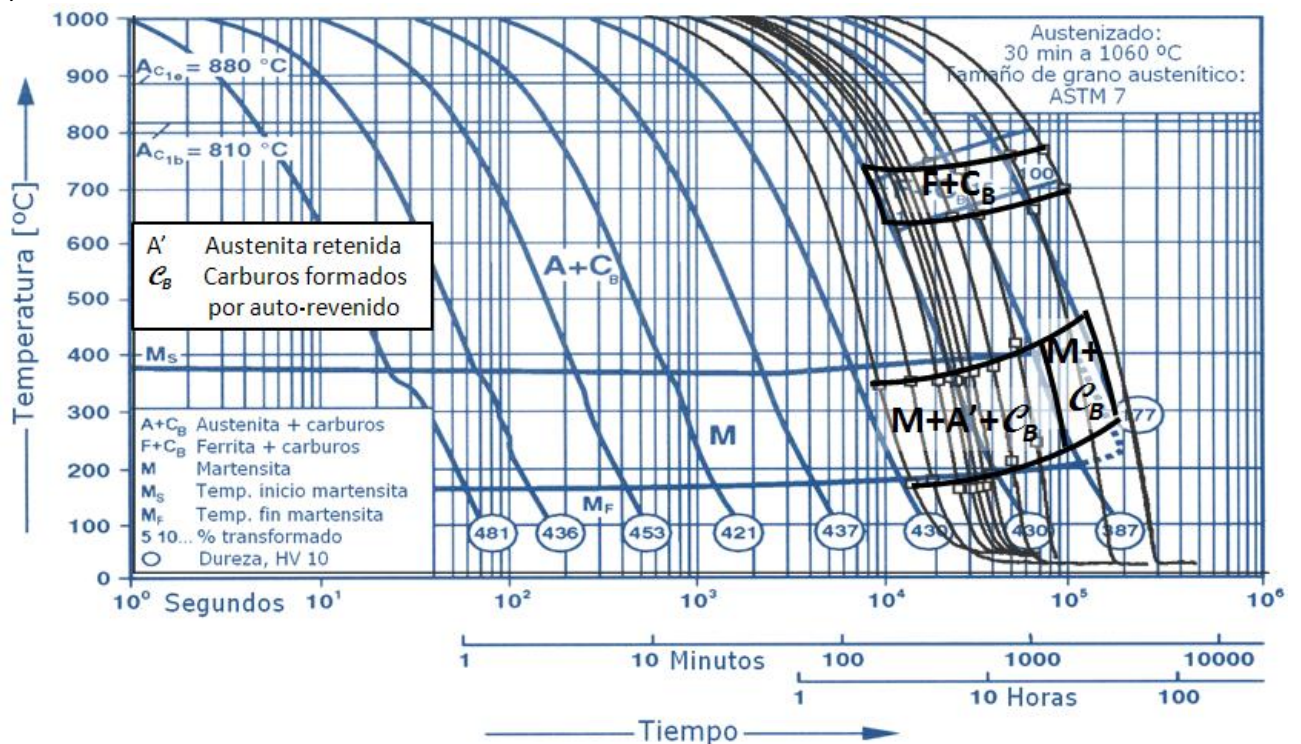


Fig. 6.8: Modificaciones propuestas (en negro) a los diagramas TEC publicados en la literatura (en azul). (a: [18], b: [19]).

En el caso de [19] (Fig. 6.8 b), las temperaturas que limitan los campos presentan buena correspondencia con las halladas; es notorio también que las curvaturas de las rampas de enfriamiento no concuerdan, este hecho se debe a que las velocidades de enfriamiento utilizadas en esa publicación no son constantes en el tiempo.

Las modificaciones que se introdujeron en el diagrama TEC comprenden la presencia de austenita retenida a velocidades de enfriamiento mayores a 50 °C/h, y las velocidades críticas para la formación de martensita (entre 140 y 200 °C/h) y de ferrita (entre 15 y 25 °C/h).

7. CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis se estudiaron las transformaciones de fase del acero P92 al realizar ciclos térmicos de austenización (a 1050 °C durante 30 min) seguidos de enfriamientos a velocidades en el rango entre 300 y 15 °C/h. Para finalizar, se sintetizan las conclusiones obtenidas:

- Las microestructuras resultantes pertenecieron a los campos de fase completamente martensítico (enfriamiento a 300 °C/h), completamente ferrítico (enfriamiento a 15 °C/h) y martensítico-ferrítico (enfriamientos a 100 y 50 °C/h).
- Las velocidades críticas obtenidas se encontraron entre 200 y 140 °C/h para la formación de martensita y entre 25 y 15 °C/h para la formación de ferrita.
- Para las muestras mixtas se estimó el porcentaje de ferrita a partir de análisis de imagen de micrografías ópticas. Teniendo en cuenta la sobreestimación por incluir la precipitación dentro de la zona ferrítica, los resultados presentaron una correspondencia aceptable con los porcentajes de fase que arrojó el ajuste Rietveld de los difractogramas de rayos X, en los cuales se utilizó un criterio microestructural para distinguir y evaluar las dos contribuciones presentes en la superposición entre los picos de la martensita y la ferrita.
- A partir del análisis Mössbauer se analizó el efecto que genera el Cr en solución sólida sobre el campo magnético hiperfino y el corrimiento isomérico del Fe de la matriz, mostrando la presencia de distintos entornos de hierro debido a diferentes concentraciones de Cr.
- Se detectó la presencia de austenita retenida en las muestras enfriadas a 300, 100 e inclusive a 50 °C/h. La identificación se realizó a partir de los difractogramas de rayos X, cuyos ajustes Rietveld indicaron porcentajes de 8, 5 y 1 % respectivamente. No se lograron distinguir contribuciones apreciables de la austenita en los espectros Mössbauer ya que posiblemente se encuentren enmascaradas por las contribuciones ferromagnéticas de la matriz.
- Los picos minoritarios identificados en los difractogramas de rayos X sugieren la presencia de precipitación de tipo $M_{23}C_6$ (M=Cr, Fe, Mo, W, V) y M_7C_3 (M=Cr, Fe) en las muestras enfriadas a menores velocidades (100, 50 y 15 °C/h). En la muestra revenida, la precipitación hallada correspondió al tipo $M_{23}C_6$ y M_2X (M=Cr, Nb; X=C, N). Por su parte,

la espectroscopía Mössbauer da cuenta de la presencia de M_3C ($M=Fe, Cr$) en todas las muestras estudiadas.

- Se aportó nueva información al diagrama TEC del material, en la región de bajas velocidades de enfriamiento.

8. APÉNDICE: Algoritmo PID

El control PID (proporcional, integrativo y derivativo) es uno de los métodos más comunes de realimentación utilizados en la industria. Formalmente, el algoritmo consiste en enviar una señal de control $u(t)$ de la forma:

$$u(t) = K \left(e(t) + \frac{1}{T_I} \int_0^t e(t) dt + T_D \frac{d e(t)}{dt} \right)$$

Donde $e=y_p-y$ es el error de la variable controlada (y) respecto del valor programado (y_p). De esta forma, la señal de control se compone de tres términos: uno proporcional al error, otro proporcional a su integral y otro último proporcional a su derivada. El término integral permite corregir una desviación prolongada en el tiempo (tipo *offset*) de la variable controlada respecto de la consigna. La función del término derivativo es generar una acción “predictiva” proporcional a la tasa de cambio de la señal de error. Cabe notar que la definición de error introducida es propia de una acción “inversa” como la utilizada en ciclos de calentamiento: ante un aumento de la temperatura medida (respecto a la programada) disminuye el calentamiento y viceversa. En el caso de un control de refrigeración, el error se define $e=y-y_p$ lo que determina una acción “directa”

Cuando se ingresa una consigna que requiere una respuesta rápida, interviene principalmente el control derivativo. A medida que la variable se aproxima a la consigna predomina el control proporcional. El control integrativo, por su parte, actúa con mayor retraso sobre el error remanente [65].

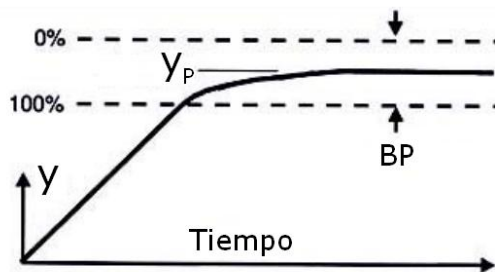


Fig. 8.1: Banda proporcional (BP) del algoritmo de control PID.

El peso de estos términos es regulado por la ganancia del controlador (K), el tiempo de integración (T_I) y el tiempo de derivación (T_D). En los modelos comerciales, el operador

usualmente elige los parámetros de banda proporcional, tasa de integración (inversa de T_I) y tiempo de derivación. La banda proporcional (ver Fig. 8.1) define un rango de temperaturas alrededor del valor programado de forma que la potencia sea 0 y 100% en los extremos superior e inferior respectivamente. La ganancia del controlador resulta inversamente proporcional a la extensión de la banda proporcional.

Bibliografía

- [1] *Metals Handbook Vol 9: Metallography and Microstructures* (ASM International, 1998).
- [2] Hume-Rothery, *The Structure of Alloys of Iron* (Pergamon Press, Reino Unido, 1966).
- [3] R. Honeycombe, H. Bhadeshia, *Steels: Microstructures and Properties* (Butterworth Heimemann, Londres, 1995).
- [4] M. Cohen, "The Strengthening of Steel", *Trans. Met. Soc. AIME* **224** (1962) 638-656.
- [5] W. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (Reverté, 1997).
- [6] J. M. Marder, A. R. Marden, "The morphology of iron-nickel massive martensite", *Trans. ASM* **62** (1969) 1-10.
- [7] *Metals Handbook Vol 4: Heat Treating* (ASM International, 1998).
- [8] G. Krauss, *Steels: Heat Treatment and Processing Principles* (ASM International, 1990).
- [9] *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*, U.S. DOE Nuclear Energy Research Advisory Committee and the Generation IV International Forum, 2002.
- [10] K. Bungardt, E. Kunze, E. Horne, "Untersuchungen über den aufbau des systems eisen-chrom-kohlenstoff", *Arch. Eisenhüttenw.* **29** (1958) 193-203.
- [11] J. Hald, "Metallurgy and creep properties of new 9-12% Cr", *Steel Res.* **67** (1996) 369-374.
- [12] V. A. Yardley, *Magnetic Detection of Microstructural Change in Power Plant Steels*, Tesis Doctoral, Universidad de Cambridge, 2003.
- [13] Reporte técnico nº50, Nippon Steel, 1991.
- [14] M. Hätestrand, M. Schwind y col., "Microstructural Stability of Creep Resistant Alloys for High Temperature Plant Applications" en *Advanced Heat Resistant Steel for Power Generation* (The Institute of Materials, Londres, 1999) 199-211.
- [15] P. J. Ennis, A. Zielinska-Lipiec, O. Wachter, A. Czyrska-Filemonowicz, "Microstructural stability and creep rupture strength of the martensitic steel P92 for advanced power plant", *Acta Mater.* **45** 12 (1997) 4901-4907.
- [16] S. Osgerby, "Oxide scale damage and spallation in P92 martensitic steel", *Mater. High. Temp.* **17** 2 (2000) 307-310.
- [17] R. L. Klueh, A. T. Nelson, "Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors", *J. Nucl. Mater.* **371** (2007) 37-52.

-
- [18] *P92 welding consumables for the power generation industry*, Metrode Products, Reino Unido, 2005.
 - [19] *The T92/P92 Book*, Vallourec & Mannesmann Tubes, France, 2000.
 - [20] J. Dobrzanski, A. Zielinski, M. Sroka, "The influence of simultaneous impact of temperature and time on the properties and structure of X10CrWMoVNb9-2 steel", *J. Ach. Mater. Manuf. Eng.* **34** 1 (2009) 7-14.
 - [21] G. Cizeron, "Dilatometrie de trempe", *Mesures* **33** 8-9 (1968) 85-91.
 - [22] *Metals Handbook Vol 10: Metallography and Microstructures* (ASM International, 1998).
 - [23] D. B Murphy, *Fundamentals of light microscopy and electronic imaging* (John Wiley and Sons, EEUU, 2001).
 - [24] S. J. B Reed, *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology* (Cambridge University Press, Nueva York, 2005).
 - [25] D. Weill, J. Rice, M. Shaffer, J. Donovan, *Electron Beam Microanalysis Theory and Application*, Apuntes de clase de la Universidad de Oregon (2013).
 - [26] D. B Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison Wesley, EEUU, 1956).
 - [27] R. Guinebretière, *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials* (ISTE, Reino Unido 2007).
 - [28] H. M. Rietveld, "A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures", *J. Appl. Crystallogr.* **2** (1969) 65-71.
 - [29] P. Gülich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry* (Springer, Alemania, 2011).
 - [30] N. N Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy* (Chapman and Hall, Reino Unido, 1971).
 - [31] Certificado de fábrica, Vallourec & Mannesmann Tubes, Saint-Saulve, Francia.
 - [32] N Birks, *High Temperature Oxidation of Materials* (Cambridge University Press, Reino Unido, 2006).
 - [33] K Geels, *Metallographic and Materialographic Specimen Preparation, Light Microscopy, Image Analysis and Hardness Testing* (ASTM International, 2007).
 - [34] L Kehl, M Metlay, "The Mechanism of Metallographic Etching", *J. Electrochem. Soc.* **101** 3 (1954) 124-127.
 - [35] G. Vander Voort, *Metallography principles* (ASM International, 1999).
 - [36] ImageProPlus v6.0. <http://www.mediacy.com/>.
 - [37] V Palmieri, "Fundamentals of Electrochemistry - The Electrolytic Polishing of Metals", en *Proceedings of the 11th Workshop on RF Superconductivity*, Travemünde, 2003.

-
- [38] P. A. Jacquet, "On the Anodic Behavior of Copper in Aqueous Solutions of Orthophosphoric Acid", *Trans. Electrochem. Soc.* **69** 1 (1936) 629-655.
- [39] L. Lutteroti, MAUD : Materials Analysis Using Diffraction v2.33, disponible en <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.
- [40] N. C. Popa, "The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement" *J. Appl. Crystallogr.* **31** (1998) 176-180.
- [41] P. Villars, L. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases* (ASM, Ohio, 1986).
- [42] G. Long, "The ideal Mossbauer Effect Absorber Thicknesses", *Mössbauer Eff. Ref. Data J.* **6** 2 (1983) 42-49.
- [43] *Metals Handbook - Desk Edition* (ASM International, 1998).
- [44] R. A. Brand, WinNormos for Igor v.2010, <http://www.wissel-gmbh.de>.
- [45] M. Ron, A. Kidron, H. Schechter, S. Niedzwiedz, "Structure of Martensite", *J. Appl. Phys.* **38** (1967) 590-594.
- [46] A. Mijovilovich, A. Gonçalves Vieira, y col. "Mössbauer study of the retained austenitic phase in multiphase steels", *Mater. Sci. Eng.* **A283** (2000) 65-69.
- [47] G. Principi, R. Frattini, M. Magrini, "Mössbauer analysis of carbides extracted from heat-treated alloy steels", *Soc. Chim. Italiana* **113** (1983) 281-284.
- [48] M. Vardavoulis, G. Papadimitriou, "Mossbauer Spectra and Hyperfine Parameters of Iron- Chromium Carbides in Ferritic Stainless Steels", *Phys. Status Solidi* **134** (1992) 183-191.
- [49] Toshihiko Shigematsu, "Magnetic Properties of Cementite ($\text{Fe}_{1-x}\text{Me}_x$)₃C, (Me: Cr or Ni)", *J. Phys. Soc. Jpn.* **37** (1974) 940-945.
- [50] C. Y. Kung, J. J. Rayment, "An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of M_s Temperature", *Metall. Mater. Trans.* **13A** (1982) 328-331.
- [51] M. Onink, C. M. Brakman y col. "The lattice parameters of austenite and ferrite in Fe-C alloys as functions of carbon concentration and temperature", *Scr. Metall. Mater.* **22** (1993) 1011-1016.
- [52] P. G. Winchell, M. Cohen, "The Strenght of Martensite", *Trans. ASM* **55** (1962) 347-361.
- [53] C. Zener, "Kinetics of the Decomposition of Austenite", *Trans. AIME* **167** (1946) 550-583.
- [54] L. Xiao, Z. Fan, Z. Jinxiu, "Lattice-parameter variation with carbon content of martensite. I X-ray diffraction experimental study", *Phys. Rev. B* **52** 14 (1995) 9970-9978.

-
- [55] A. G. Khachaturyan, *Theory of Structural Transformations in Solids*, (Wiley, Nueva York, 1983).
- [56] G. K. Wertheim, V. Jaccarino y col. "Range of the exchange interaction in iron alloys" *Phys. Rev. Lett.* **12** 1 (1964) 24-27.
- [57] P. Bruna, T. Pradell, D. Crespo, C. García-Mateo y H. Bhadeshia, "Mössbauer Analysis of Low-Temperature Bainite", *AIP Conf. Proc.* **765**, 2005, 338-343.
- [58] J. Rapouch, J. Bystriansky, "Influence of tungsten and carbon addition on electrochemical behavior of 9 % Cr creep-resistant steel", en *Proceedings of ICOMAT Recent Trends in Structural Materials*, Plzeň, 2012.
- [59] R.K. Shiue, K.C. Lan, C. Chen; "Toughness and austenite stability of modified 9Cr–1Mo welds after tempering", *Mater. Sci. Eng.* **A287** (2000) 10–16.
- [60] P. J. Ennis, A. Czyrska-Filemonowicz, "Recent advances in creep resistant steels for power plant applications", *OMMI* **1** (2002) 1-28.
- [61] F. Abe, M. Taneike¹, K. Sawada, "Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides", *Int. J. Press. Vessels Pip.* **84** (2007) 3–12.
- [62] C.S. Kim, T.S. Park, Ik-Keun Park, "Experimental Investigation of Creep Behaviour in Ferritic 12Cr-3.45W Steel Using Ultrasonic NDE Technique", en *7th International Conference on NDE in Relation to Structural Integrity for Nuclear and Pressurized Components*, Yokohama, 2009.
- [63] D. Carrizo, Tesis de Maestría, Universidad Nacional de General San Martín, 2012.
- [64] W. B. Jones, C. R. Hills, D. H. Polonis, "Microstructural Evolution of Modified 9Cr–1Mo Steel", *Metall. Mater. Trans.* **A22** (1991) 1094-1058.
- [65] K. Aström, R. Murray, *Feedback Systems: An Introduction for Scientists and Engineers* (Princeton University Press, 2008).