

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

**Influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita
sobre el comportamiento en transformación en aceros de
alta temperatura para reactores nucleares avanzados (*)**

por Daniel Andrés Arcone

Director del Trabajo

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

(*) Trabajo de Seminario para optar al título de Ingeniero en Materiales

República Argentina

2016

Resumen

En este trabajo se estudia la influencia que tiene la rampa de calentamiento utilizada en el austenizado de un acero ASTM A335 grado P91 (9Cr1MoNbVN) sobre las transformaciones de fase producidas luego del mismo; esto es, durante el proceso de enfriamiento continuo posterior. El acero en estudio se caracteriza por su resistencia a la corrosión y a la termofluencia, propiedades que le permiten operar a temperaturas cercanas o incluso superiores a los 600°C. La combinación de esas propiedades con una excelente resistencia al hinchado hace que este acero sea considerado para el diseño de elementos estructurales en reactores nucleares de generación IV.

En estudios previos, realizados por el grupo de investigación en el que se desarrolla el presente trabajo, se ha observado que frente a determinadas condiciones de calentamiento estos aceros pueden ser afectados por crecimiento anormal de grano. Asimismo, se han estudiado las transformaciones en enfriamiento continuo en ciclos térmicos con condiciones de calentamiento lento (300-400 °C/h).

Se ensayaron probetas austenizadas a 1050°C durante 30 minutos, con rampas de calentamiento de 1, 50 y 100°C/s, y enfriadas con velocidades de 70, 100 y 170°C/h. Las microestructuras obtenidas fueron caracterizadas mediante dilatometría, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

El incremento en la velocidad de calentamiento previa al austenizado produjo un incremento en las temperaturas de inicio y fin de la transformación de martensita revenida a austenita, un decremento en las temperaturas de inicio de la transformación de austenita a ferrita, un incremento en la fracción transformada a ferrita y un incremento en la temperatura de inicio de la transformación a la martensita.

El incremento en la fracción transformada a ferrita podría no mantener una relación directa con la distribución heterogénea de tamaños de grano.

Resultado de espectroscopía Mössbauer permitieron estimar hasta un 8% de austenita retenida.

Abstract

In this work, the effects of the heating rate used to austenitize an ASTM A335 grade P91 (9Cr1MoNbVN) steel on the phase transformations occurring during the subsequent continuous cooling process are studied. The material under study is characterized by its corrosion and creep resistance, properties that allow operating temperatures close to or even higher than 600°C. The combination of these properties with a high thermal conductivity, a low thermal expansion coefficient and an excellent resistance to void-swelling makes this material a suitable choice for in-core applications in generation IV nuclear power reactors.

In a previous work it has been shown that under certain heating conditions the abnormal grain growth phenomenon is developed. Furthermore, continuous cooling transformations experienced by the material after heating at low rates (~300-400°C/h) have already been studied.

Specimens were austenitized at 1050°C for 30 minutes with heating rates of 1, 50 and 100°C and subsequently cooled at rates of 70, 100 and 170°C; dilatometry was used to monitor phase transformations. The so-obtained microstructures are characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy.

The increasing heating rate resulted in: an increase in the starting and ending temperatures of the tempered martensite to austenite transformation; a decrease in the starting temperature of the austenite to ferrite transformation; an increase in the fraction transformed to ferrite and an increase in the starting temperature of the martensite transformation.

The increasing fraction of ferrite effect wouldn't be directly related to an heterogeneous grain size distribution.

Mössbauer spectroscopy results allowed to estimate up to 8% of retained austenite.

Índice

Capítulo 1: Teoría general	5	
1.1	Introducción teórica.....	5
1.1.1	Definiciones	5
1.1.2	Variedades alotrópicas del hierro [1].....	5
1.1.3	Diagrama Fe-C.....	5
1.1.4	Diagrama Fe-Cr-C	6
1.1.5	Transformación martensítica [1][4]	7
1.1.6	Tratamientos térmicos en aceros.....	8
1.1.7	Diagrama CCT [4]	9
1.1.8	Ecuación de JMAK.....	9
Capítulo 2: Introducción	10	
2.1	Generación IV	10
2.2	Selección de materiales	11
2.3	Aceros ferrítico-martensíticos (F/M).....	12
2.3.1	Segundas fases	13
2.3.2	Diagrama CCT	13
2.3.3	Crecimiento anormal de grano.....	14
Capítulo 3: Técnicas experimentales	16	
3.1	Dilatometría.....	16
3.1.1	Regla de la palanca [23].....	17
3.1.2	Temperaturas de inicio y fin de transformación	18
3.1.3	Equipo.....	19
3.1.4	LVDT.....	20
3.2	Microscopía óptica [25][26].....	20
3.2.1	Microscopio óptico	20
3.2.2	Resolución.....	21
3.3	Microscopía electrónica de barrido	22
3.3.1	Introducción [26][27][28]	22
3.3.2	Equipo	23
3.3.3	Modos de operación.....	24
3.3.4	Resolución.....	24
3.4	Difracción de rayos X [29]	25
3.4.1	Equipo	26
3.5	Espectroscopía Mössbauer	28
3.5.1	Efecto Mössbauer.....	28
3.5.2	Isótopos Mössbauer	29
3.5.3	Interacciones hiperfinas	29
3.5.4	Equipo y fuente	31
3.5.5	Espesor del absorbente.....	32
Capítulo 4: Procedimientos	34	
4.1	Material de partida.....	34
4.2	Ciclos térmicos	34
4.2.1	Ensayos preliminares	34
4.2.2	Transformaciones isotérmicas	35

4.2.3	Transformaciones anisotérmicas	36
4.3	Ejecución de ciclos térmicos	37
4.3.1	Probetas	37
4.3.2	Procedimiento	37
4.4	Caracterización	38
4.4.1	Microscopía óptica (MO) y Microscopía electrónica de barrido (MEB)	38
4.4.2	Difracción de Rayos X (DRX).....	39
4.4.3	Espectroscopía Mössbauer	40
Capítulo 5: Resultados		42
5.1	Ensayos preliminares.....	42
5.1.1	Dilatometría	42
5.1.2	Microscopía óptica.....	42
5.2	Transformaciones isotérmicas	43
5.2.1	Dilatometría	43
5.2.2	Microscopía óptica.....	44
5.3	Transformaciones anisotérmicas	45
5.3.1	Dilatometría	45
5.3.2	Microscopía óptica.....	50
5.3.3	Microscopía electrónica de barrido.....	54
5.3.4	Difracción de rayos X	62
5.3.5	Espectroscopía Mössbauer	65
Capítulo 6: Discusión.....		68
6.1	Ensayos Preliminares	68
6.1.1	Seguimiento de programas térmicos	68
6.1.2	Descarburación	69
6.1.3	Temperatura de Curie	70
6.2	Ensayos Isotérmicos	71
6.3	Ensayos Anisotérmicos	71
6.3.1	Dilatometría	71
6.3.2	Microscopía óptica.....	74
6.3.3	Microscopía electrónica de barrido.....	75
6.3.4	Difracción de Rayos X.....	76
6.3.5	Espectroscopía Mössbauer.....	76
Capítulo 7: Conclusiones.....		78
Capítulo 8: Bibliografía.....		80

Capítulo 1: Teoría general

1.1 Introducción teórica

En este capítulo se presentan algunos conceptos de uso frecuente a lo largo de este trabajo.

1.1.1 Definiciones

Fase: Es una porción físicamente distinguible de un sistema, con propiedades físicas y composición homogéneas.

Solución sólida: Cuando la adición de átomos de un dado elemento a una fase no altera su estructura cristalina se dice que el elemento en cuestión se encuentra en solución sólida. Esto puede lograrse de dos formas: el átomo puede reemplazar un átomo de la red cristalina (solución sólida sustitucional) o ubicarse en intersticios de la red (solución sólida intersticial).

Precipitación: Transformación a través de la cual una fase A' sobresaturada reduce la energía del sistema a partir de la formación de una segunda fase p.



1.1.2 Variedades alotrópicas del hierro [1]

El hierro puro presenta, a presiones menores que ~100 kbar, tres variedades alotrópicas. La ferrita o α -Fe (BCC) es la fase estable dentro de un amplio rango de temperaturas que se extiende desde temperaturas bajo cero hasta los ~910°C. A mayores temperaturas, la fase estable pasa a ser la austenita o γ -Fe (FCC). La estructura FCC es una estructura de mayor compacidad que la BCC por lo que la transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ es acompañada por una contracción volumétrica que se encuentra en el orden del 1%. Por encima de los 1390°C y hasta alcanzarse la temperatura de fusión $T_f = 1536^\circ\text{C}$, la estructura BCC vuelve a ser la fase estable (δ -Fe).

1.1.3 Diagrama Fe-C

El diagrama más ampliamente utilizado debido a sus vastas aplicaciones industriales es el diagrama Hierro – Carbono (Fe-C).

En el diagrama Fe-C estable aparece la fase grafito. Sin embargo, la cinética de nucleación y crecimiento de esta fase suele ser muy lenta en ausencia de determinados aleantes y consecuentemente, en lugar de formarse grafito, se forma una fase metaestable conocida como cementita (Fe_3C). Por este motivo en la práctica se suele recurrir al diagrama Fe-C metaestable o al diagrama Fe- Fe_3C -Figura 1-.

El diagrama Fe- Fe_3C presenta cuatro campos monofásicos: uno ferrítico, que admite una baja concentración de C en solución sólida con una solubilidad máxima de 0,022% C a 723°C, uno

austenítico-con una solubilidad de C 100 veces mayor (concentración máxima de C: 2,14% C a 1147°C)-, uno ferrítico de alta temperatura (ferrita δ) y finalmente uno correspondiente a la fase cementita (Fe_3C).

Es importante señalar algunas temperaturas características: A_1 , A_2 , A_3 y A_4 -Figura 1-. A_1 es la temperatura a la que ocurre una transformación conocida como eutectoide. A_3 , por su parte, marca el límite superior del campo bifásico: por encima de esta temperatura la fase austenítica

pasa a ser la única fase estable. A_4 indica la transformación de austenita a ferrita de alta temperatura. Por último, A_2 es la temperatura a la cual la ferrita cambia sus propiedades magnéticas¹ o temperatura de Curie (769°C en hierro puro).

El estudio de estas temperaturas se logra a partir del análisis de las variaciones que experimenta alguna propiedad del material sensible a las transformaciones de fase - resistividad, volumen específico- y depende de si se está enfriando o calentando el material durante la transformación. Por este motivo se recurre a la notación AX_c , AX_r y AX_e para indicar si la temperatura fue medida en calentamiento, enfriamiento o corresponde al equilibrio, respectivamente.

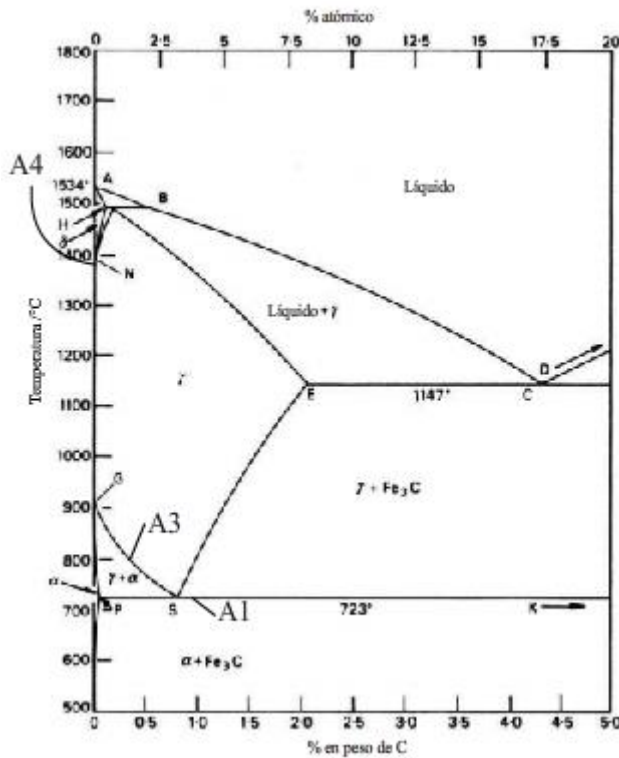


Figura 1: Diagrama Fe-C metaestable [2][3].

1.1.4 Diagrama Fe-Cr-C

La adición de aleantes al sistema puede alterar radicalmente la forma del diagrama Fe-C, pudiendo modificar tanto temperaturas de transformación como fases presentes. En general, los aleantes en aceros se clasifican en dos grupos, según si estabilizan la austenita (gamágenos) o la ferrita (alfágenos).

El Cromo (Cr), un fuerte alfágeno, forma una solución sólida con el Fe en las fases BCC (α -Fe y δ -Fe) restringiendo el campo austenítico. La adición de Cr al sistema Fe puro -Figura 2 (a)- produce una disminución de la temperatura A_4 y un aumento de A_3 . Para concentraciones de Cr mayores a 13,4% desaparece el campo austenítico y se obtiene un acero con una fase ferrítica estable en un amplio rango de temperaturas.

La adición de pequeñas cantidades de C al sistema modifica sensiblemente el diagrama de fases Figura 2 (b). El C, un aleante gamágeno, aumenta el rango de temperaturas en el que la austenita

¹ Por encima de esta temperatura un sólido ferromagnético experimenta una transformación magnética pasando a comportarse como un material paramagnético.

es estable -aumenta A_4 , disminuye A_3 - y extiende el rango bifásico (α - γ) a mayores concentraciones de Cr.

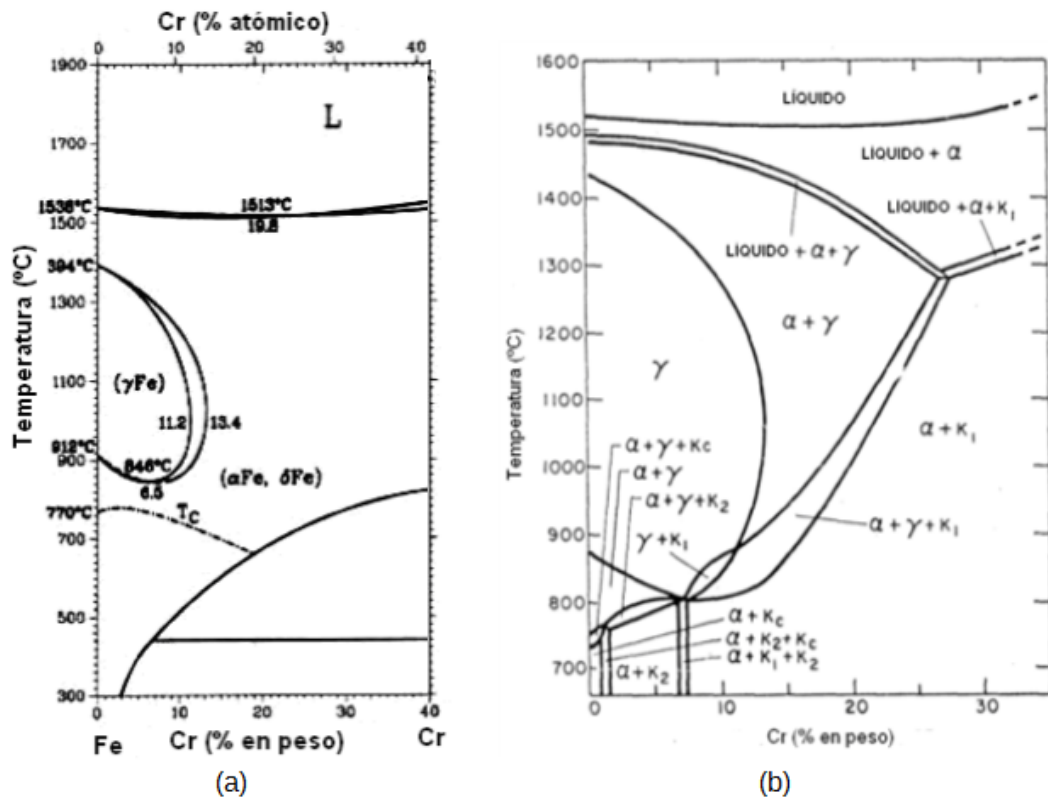


Figura 2: Diagramas de fase: (a) detalle del diagrama de fases Fe-Cr [3] y (b) Detalle del diagrama de fases del sistema Fe Cr 0,1% C [3].

1.1.5 Transformación martensítica [1][4]

La transformación martensítica es una transformación de fase fuera del equilibrio que se produce en ausencia de difusión y que tiene lugar cuando el material es austenizado y luego enfriado en forma continua con una velocidad de enfriamiento lo suficientemente rápida como para que la austenita no pueda experimentar una transformación asistida por difusión. La martensita (BCT) es una fase que puede presentar una microestructura de paquetes de listones o de discos, que mantienen -en ambos casos- cierta relación de orientación con la fase madre y que presentan una elevada cantidad de deformación. La martensita es muy dura y frágil, y de gran importancia a nivel industrial.

Durante una transformación de esta naturaleza los átomos de la red se desplazan -con un movimiento cooperativo- distancias menores a los parámetros de red, manteniendo así la composición de la fase madre y la disposición de sus vecinos. Asimismo, al no haber difusión, los listones de martensita no atraviesan los ex-bordes de grano austeníticos, de modo que la longitud máxima de los listones estará de alguna manera relacionada con el tamaño de grano de la fase madre (austenita).

La fase madre comienza a transformarse a martensita cuando alcanza una temperatura determinada - M_s - durante un proceso de enfriamiento continuo, y finaliza al alcanzarse la

temperatura de finalización (M_f). En la mayoría de los casos -y en el caso particular del acero estudiado en este trabajo-, la transformación no es completa y queda un determinado porcentaje de austenita retenida entre los listones martensíticos. A lo largo de este trabajo se denominará M_f^* a la temperatura para la cual cesa la transformación, independientemente del porcentaje transformado.

El rango de temperaturas en el que ocurre la transformación es de particular importancia puesto que posee una fuerte influencia tanto en el tipo de martensita obtenido como en la cantidad de austenita retenida. En general, a valores mayores de M_s se obtiene una martensita de paquetes de listones internamente dislocados mientras que para valores menores de M_s la martensita adopta una forma más caótica de discos internamente maclados. Por otro lado, cuanto menor es la temperatura a la que se produce la transformación, mayor es la fracción de austenita retenida.

El valor de M_s mantiene una fuerte dependencia de la composición de la fase madre. Se observa en general que un aumento en el contenido de aleantes reduce el valor de M_s . Esto se ejemplifica en la Ec.1, donde se muestra una relación empírica -ecuación de Andrews- que permite estimar la temperatura M_s en función de la composición de la fase madre para aceros de bajo contenido de C y baja aleación [5].

$$M_s(^{\circ}C) = 539 - 423[C] - 30,4[Mn] - 12,1[Cr] - 17,7[Ni] - 7,5[Si] + 10[Co], \quad \text{Ec.1}$$

donde [x] es la fracción en peso de cada aleante.

1.1.6 Tratamientos térmicos en aceros

Un tratamiento térmico es un programa -temperatura vs. tiempo- al que es sometido un dado material con el fin de modificar sus propiedades, ya sea con el objeto de prepararlo para otras etapas del ciclo de manufactura (otros tratamientos térmicos, etapas de mecanizado, etapas de conformado, etc.) o para su entrada final en servicio.

A continuación se describen en forma general algunos de los tratamientos térmicos más empleados en la manufactura de piezas de acero.

Austenizado: Un austenizado consiste en calentar el acero por encima de la temperatura A_3 y mantenerlo a esa temperatura durante un tiempo lo suficientemente largo como para lograr la transformación total de la ferrita a austenita, la disolución de segundas fases (total o parcial) y la homogeneización de la matriz. El austenizado prepara el material para tratamientos térmicos subsiguientes.

Normalizado: Es un tratamiento recurrente en la industria, que consiste en austenizar el acero y luego enfriarlo al aire. Si bien el normalizado puede ser realizado con distintos fines, en general se busca lograr una homogeneización química y estructural del material.

Temple: Un temple consiste en un austenizado del material seguido por un enfriamiento realizado con una velocidad lo suficientemente rápida como para dar lugar a una transformación martensítica de la matriz.

Revenido: Dado que la martensita es una fase muy frágil, los aceros sometidos a temple deben ser tratados térmicamente antes de entrar en servicio. Un revenido es un tratamiento térmico cuyo fin es aumentar la ductilidad de un acero templado sin reducir significativamente su dureza. Consiste en calentar el material a una temperatura subcrítica ($T < A_1$) y mantenerlo a esa temperatura durante aproximadamente 1h (el tiempo exacto de mantenimiento dependerá de la aplicación, y puede extenderse significativamente).

1.1.7 Diagrama CCT [4]

En la práctica, los diagramas de fase permiten estudiar únicamente las transformaciones de equilibrio -o próximas al equilibrio- pero no aportan información completa acerca de las transformaciones que el material pudiera experimentar cuando es sometido a distintos tratamientos térmicos. Es por este motivo que se recurre a otros diagramas, usualmente obtenidos en condiciones de no-equilibrio, que indican las microestructuras obtenidas al someter el material a determinados programas térmicos.

Algunos de los diagramas de no-equilibrio de mayor aplicación industrial son los diagramas de transformación en enfriamiento continuo (o CCT, por sus siglas en inglés Continuous Cooling Transformation). El diagrama CCT de un acero sometido a un determinado tratamiento de austenizado (con un tamaño de grano austenítico conocido), se construye a partir del estudio de las transformaciones que suceden a distintas temperaturas cuando el material es enfriado en forma continua hasta temperatura ambiente, dentro de un rango amplio de velocidades de enfriamiento.

En el diagrama se grafican la temperatura en ordenadas y el logaritmo del tiempo en abscisas. Los distintos campos indican los estados metalúrgicos y las transformaciones experimentadas por el acero en cuestión.

1.1.8 Ecuación de JMAK

La ecuación de JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov) es una expresión matemática que permite estudiar la fracción transformada en una transformación isotérmica en función del tiempo transcurrido.

Para poder derivar la ecuación de JMAK deben considerarse las siguientes hipótesis:

- La transformación nuclea en sitios cuya distribución es aleatoria y homogénea dentro de un medio infinito.
- La transformación es isotrópica (no hay direcciones preferenciales de crecimiento).
- La velocidad de crecimiento es independiente de la fracción transformada.

A partir de estas hipótesis se llega a la expresión de la fracción transformada [6]:

$$f = 1 - e^{-Kt^n}, \quad \text{Ec.2}$$

donde f es la fracción transformada, K la constante de Avrami y n el exponente de Avrami.

Capítulo 2: Introducción

2.1 Generación IV

En el año 2000 la población mundial rondaba los 6 mil millones de habitantes, al día de la fecha excede los 7 mil millones y se espera que en el término de 35 años la cifra ascienda a 10 mil millones. Semejante incremento en la población mundial traerá consigo un aumento comparable en el consumo de energía y es menester de la ciencia y la ingeniería el proveer a la humanidad de los medios necesarios para satisfacer dicha demanda energética con energía limpia, abundante y económica a fin de poder mantener y mejorar los estándares de calidad de vida.

Por otro lado, esta explosión demográfica también hace patente el carácter limitado del espacio y los recursos de los que dispone la humanidad y por lo tanto es necesario considerar la problemática de la eficiencia y el impacto ambiental. Los nuevos medios de producción de energía deben asegurar una mayor optimización de recursos y reducir al mismo tiempo los efectos adversos sobre el medio ambiente.

En este marco y con el fin de asegurar un rol para la energía nuclear en el siglo XXI se creó en el año 2000 el Foro Internacional de Generación IV o GIF -por sus siglas en inglés-. El GIF, al que adhirieron inicialmente 9 países (Argentina, Canadá, Francia, Japón, Corea del Sur, Sudáfrica, Reino Unido y Estados Unidos) y al que luego se unieron Suiza (2002), el consorcio Euratom (2003), China (2006) y Rusia (2006), planteó los objetivos y marcó la ruta a seguir para el diseño e implementación de reactores nucleares que puedan satisfacer las necesidades de la vida moderna.

El GIF planteó los objetivos que debían cumplir los reactores de generación IV [7] sobre los pilares de la sustentabilidad, competitividad económica, seguridad y control de proliferación.

En base a estos criterios se seleccionaron 6 diseños de reactores que satisfacen de distinta forma y en distinto grado los objetivos establecidos por el GIF [8]. Estos reactores son:

- SFR Sodium cooled Fast Reactor (Reactor rápido refrigerado por sodio líquido).
- LFR Lead cooled Fast Reactor (Reactor rápido refrigerado por plomo líquido).
- GFR Gas cooled Fast Reactor (Reactor rápido refrigerado por gas).
- MSR Molten Salts Reactor (Reactor refrigerado por sales fundidas).
- VHTR Very High Temperature Reactor (Reactor térmico refrigerado por Helio a muy alta temperatura).
- SCWR Super Critical Water Reactor (Reactor refrigerado por agua en estado supercrítico).

Si bien cada uno de estos diseños se enfrenta a problemas tecnológicos de distinta naturaleza pueden señalarse algunas características más o menos globales que tienen repercusión directa en los aspectos más generales de la selección de materiales [9]:

- En primer lugar, señalamos que cuatro de los seis reactores son reactores rápidos (SFR, LFR, GFR y SCWR²). Esto implica que los diseños citados operan con neutrones de alta energía (o neutrones rápidos) -entre 1 y 20 MeV- en lugar de los neutrones térmicos -que poseen energías de $\sim 0,025\text{eV}$ - empleados en reactores de generación II y III convencionales. Los neutrones de mayor energía traen como ventaja tanto una mayor eficiencia en el quemado de combustibles -estimada en la utilización de un 80% del combustible frente al $\sim 1\%$ logrado actualmente [10]- como una reducción dramática de los desechos producidos durante el proceso. La contracara de esto es el elevado flujo neutrónico al que están sujetos los materiales dentro del núcleo.
- En segundo lugar, todos los diseños mencionados prevén temperaturas operativas muy superiores a las temperaturas tradicionalmente empleadas en reactores de potencia (generalmente no superiores a 288°C [11]). Como se ve en la Tabla 1 las temperaturas operativas exceden los 650°C llegando a valores incluso superiores a los 1100°C para algunos diseños de reactor. Esto es una consecuencia lógica del incremento en la eficiencia de quemado del combustible y si bien implica un notorio aumento en la eficiencia termodinámica del sistema también trae consigo problemas tecnológicos y de diseño: las temperaturas elevadas resultan ser un factor limitante a la hora de seleccionar materiales adecuados para la construcción de los reactores y para el diseño de los elementos combustibles.
- En tercer lugar, los medios de refrigeración empleados en algunos de estos diseños resultan ser altamente corrosivos y obligan a estudiar mecanismos de degradación antes no considerados en la industria nuclear.

2.2 Selección de materiales

Las altas temperaturas y el elevado flujo neutrónico traen como consecuencia que materiales extensamente empleados en reactores convencionales -LWR y PWR- y sobre los que hay abundante experiencia en servicio -como lo son las aleaciones de base Zr [12]- deban ser reemplazados. Es por este motivo que la cuestión de la selección de materiales para este tipo de reactores ha sido tratada recurrentemente en la literatura [7][9][10][13].

Se enumeran a continuación características generales que deben cumplir los materiales a utilizar en la construcción de reactores de generación IV:

- Estabilidad dimensional: resistencia a la termofluencia (creep), al creep asistido por radiación, al hinchado por radiación neutrónica.
- Resistencia a mecanismos de degradación: corrosión seca, corrosión electroquímica.

² Los reactores SCWR pueden operar con neutrones térmicos o rápidos según el diseño del núcleo.

- Propiedades mecánicas adecuadas, particularmente a alta temperatura.
- Resistencia al daño por radiación.
- Otras características: costo de izaje, mantenimiento, costo de fabricación.

En la Tabla 1 se muestra un resumen de algunos de los materiales considerados para distintas aplicaciones en reactores de generación IV.

Diseño	SFR	GFR	LFR	VHTR	SCWR	MSR
Refrigerante	Na fundido	He	Pb o Pb/Bi	He	Agua	Sales fundidas
P(MPa)	0,1	7	0,1	7	24	0,1
T(°C)	352-552	482-852	552-802	602-1002	282-552	502-722
Materiales	Aceros F/M	SiC ₂ /SiC	Aceros F/M	Grafito	Aceros F/M	Grafito
estructurales (Núcleo)	F/M ODS	Compuestos	F/M ODS	C/C SiC ₂ /SiC	Aceros base Ni	Hastelloy
T(°C)	392-702	602-1202	352-482	602-1602	352-622	702-802

Tabla 1: Sumario de materiales considerados en reactores de generación IV [10].

2.3 Aceros ferrítico-martensíticos (F/M)

Bajo el rótulo aceros ferrítico-martensíticos nos referimos a una serie de aceros de alta temperatura que fueron diseñados para ser utilizados en plantas térmicas. En la Tabla 2 se muestran distintos aceros de este tipo y su evolución a lo largo de la segunda mitad del siglo XX.

Generación	Años	Detalles	Tensión de ruptura por creep, 10 ⁵ h a 600°C (MPa)	Aceros	T max (°C)
0	1940-1960		40	T22, T9	520-538
1	1960-1970	Adición de Mo, Nb, V a aceros Cr-Mo.	60	EM12, HCM9M, HT9, HT91	565
2	1970-1985	Optimización de C, Nb, V, N.	100	HCM12, T/P91, HCM2S	593
3	1985-1995	Sustitución del W por Mo, adición de Cu y B.	140	NF616, E911, HCM12A	620
4	Futuro	Incremento de W y adición de Co.	180	NF12, SAVE12	650

Tabla 2: Aceros ferrítico-martensíticos [11].

La necesidad de alcanzar temperaturas operativas mayores -con el objeto de aumentar la eficiencia térmica- llevó a la constante modificación de la composición de estos aceros a fin de mejorar las propiedades frente a los mecanismos de degradación limitantes: la fluencia lenta y la corrosión.

Esto se logró mediante la adición de aleantes que formasen segundas fases finamente distribuidas en la matriz. Su función es anclar, dependiendo de su tamaño, dislocaciones y/o interfases -bordes de listones, bordes de bloque o paquete, ex-bordes de grano-, aumentando así la resistencia a la fluencia lenta del material.

Sumado a esto, la estructura cristalina de la matriz de estos aceros (BCC) en combinación con una microestructura templada y revenida, ofrece una excelente resistencia a distintos mecanismos de daño por radiación y en particular al hinchado por radiación -o void swelling-.

Estos aceros -y en particular los aceros 9Cr1Mo modificados [11][13][14]- se convirtieron en los principales candidatos para distintas aplicaciones en reactores de generación IV (por ejemplo, SFR, LFR y SCWR) e incluso en reactores de fusión y también para otras aplicaciones estructurales en zonas de elevado flujo neutrónico, pero de temperaturas no superiores a ~650°C.

El acero ASTM A335 grado P91 es un acero 9Cr1Mo modificado, esto es, aleado con Nb, V y N (entre otros). A diferencia de la mayoría de los aceros F/M fue diseñado para su implementación en el Reactor rápido reproductor de Oak Ridge (Oak Ridge Fast Breeder Reactor) [15].

2.3.1 Segundas fases

Según la composición del acero y los tratamientos térmicos a los que son sometidos, los aceros F/M pueden presentar distintos tipos de segundas fases [16]. En particular, los aceros 9Cr modificados presentan dos grupos principales de segundas fases.

El primer grupo corresponde a los carburos de Cr: estos son principalmente los M_7C_3 y los $M_{23}C_6$, donde M puede ser Cr y/o Fe.

El segundo grupo corresponde a los precipitados de tipo MX, donde M puede ser Niobio (Nb), Vanadio (V), Titanio (Ti) y X es C y/o Nitrógeno (N). Los MX -con tamaños típicos del orden de los 20 a los 150 nm- son particularmente importantes puesto que le confieren al material resistencia a los distintos mecanismos de creep.

Dependiendo de la composición, las partículas MX pueden crecer adoptando distintas morfologías [17]:

- Tipo I: precipitados esferoidales ricos en Nb estables a alta temperatura.
- Tipo II: precipitados facetados ricos en V.
- Tipo III: Precipitados complejos.

En estudios realizados sobre estos aceros sometidos a tensiones y temperaturas elevadas (650°C) durante tiempos extensos se detectaron otras fases tales como precipitados $Fe_2(Mo, W)$, también llamados fases de Laves [15][17][18].

2.3.2 Diagrama CCT

En la Figura 3 se muestra el diagrama CCT del acero ASTM A335 grado P91 informado en la literatura [20].

Como puede verse en la Figura 3 el acero P91 austenizado a 1050°C durante 30 minutos exhibirá una microestructura 100% martensítica al ser enfriado dentro de un amplio rango de velocidades. Se determinó en trabajos previos que la velocidad de enfriamiento crítica para la obtención de esta microestructura (V_m) se encuentra acotada en el intervalo [190-200] °C/h[19].

Se encuentra en bibliografía que la temperatura de inicio de la transformación martensítica para velocidades de enfriamiento mayores a V_m adopta el valor promedio $M_s = 373^\circ\text{C}$.

Un enfriamiento realizado con una velocidad menor a V_m traerá como resultado la nucleación y crecimiento de nódulos ferríticos, y por tanto, una microestructura F/M. Los nódulos ferríticos nuclean preferencialmente en bordes de grano austenítico y crecen asistidos por difusión dando lugar, a su vez, a la precipitación de segundas fases. Durante este proceso, se produce una partición de elementos y la fase austenítica se empobrece en aleantes (particularmente, en C) trayendo como consecuencia un aumento en la temperatura M_s . Menores velocidades de enfriamiento darán lugar a un proceso de nucleación y crecimiento de nódulos de ferrita más intenso y valores de M_s mayores.

Por debajo de una cierta velocidad de enfriamiento crítica V_α el enfriamiento continuo da como resultado una transformación 100% a ferrita más segundas fases. Esta velocidad fue acotada dentro del intervalo $[60-70]^\circ\text{C/h}$ [19].

La ausencia de un rango bainítico en el diagrama CCT para una composición basada en 9%Cr está asociada a la elevada cantidad de aleantes y al hecho de que jamás se haya informado bainita en bibliografía bajo ninguna condición de enfriamiento.

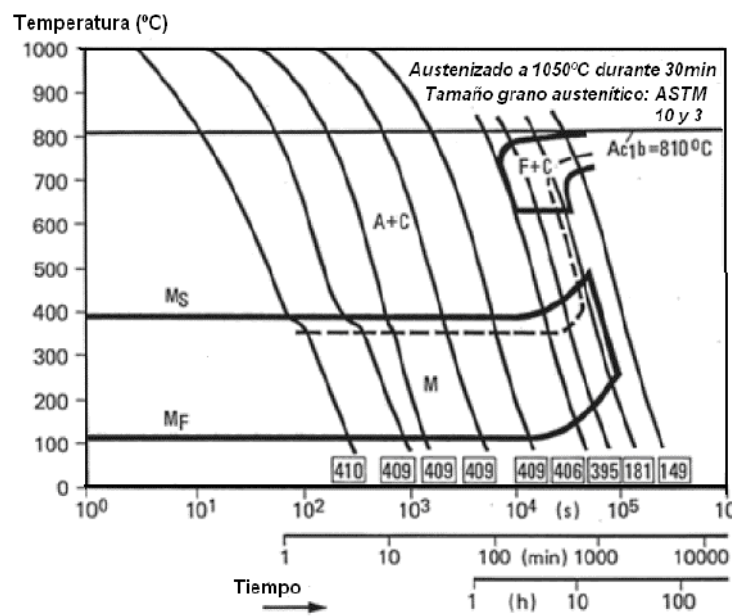


Figura 3: Diagrama CCT del acero ASTM A335 grado P91 [20]. “A” es austenita, “C” carburos, “F” ferrita y “M” martensita.

2.3.3 Crecimiento anormal de grano

Los aceros F/M, y en general aquellos que presentan segundas fases precipitadas que anclan los bordes de grano a alta temperatura, resultan, en muchos casos, ser susceptibles al crecimiento anormal de grano frente a determinadas condiciones de austenizado [21].

El crecimiento anormal es un fenómeno a partir del cual algunos granos del material crecen en forma desproporcionada a partir de otros granos más pequeños. En general, si el tiempo de

crecimiento es limitado, se obtiene como resultado una distribución no homogénea de tamaños de grano, trayendo esto consecuencias negativas en las propiedades finales del material.

Por otro lado, la distribución heterogénea en el tamaño de los granos produce zonas con una menor densidad de sitios de nucleación -los principales sitios de nucleación son los bordes de grano- influenciando de este modo tanto a las transformaciones de fase como a la microestructura final. En un trabajo previo se observó el efecto de una distribución heterogénea en tamaño en la fase madre (austenita) sobre las transformaciones isotérmicas [22]: la aparición de una segunda cinética de transformación retrasa la transformación a la ferrita en las etapas más avanzadas de la misma produciendo un leve apartamiento del comportamiento sigmoideo predicho por Avrami [6].

La fracción de grano con crecimiento anormal dependerá de cuatro variables: la temperatura y tiempo de austenizado, la rampa de calentamiento previa al mismo y el estado metalúrgico inicial.

En general, dado un tiempo de austenizado fijo, existe una ventana de temperaturas de austenizado en el que puede observarse crecimiento anormal de grano. A su vez, para cada temperatura dentro de esa ventana, existe una velocidad de calentamiento crítica por debajo de la cual no se produce crecimiento anormal. Cuanto menor es la temperatura de austenizado, mayor es la velocidad crítica. A temperaturas bajas (límite inferior de la ventana de temperaturas) la velocidad crítica es excesivamente alta y se dificulta la observación de crecimiento anormal; por otro lado, a temperaturas elevadas (límite superior de la ventana), las fases que controlan el movimiento de los bordes de granos pierden efectividad ya sea por disolución en la austenita o por coalescencia y los granos comienzan a crecer homogéneamente, es decir, la distribución de tamaños pasa a ser independiente de la velocidad de calentamiento.

Por otro lado, cuanto mayor es el tiempo de austenizado, mayor es el tiempo que tienen los granos anormales para crecer. Un tiempo de austenizado suficientemente largo puede incluso llevar a que los granos anormales consuman la totalidad de la matriz, es decir, a que la distribución de tamaño de grano recupere un carácter homogéneo. En otras palabras, la observación de la ventana crítica de condiciones -en cuanto a temperatura de austenizado y velocidad de calentamiento a la austenita- para la obtención de una distribución heterogénea de tamaño de grano austenítico depende de la utilización de un tiempo de austenizado adecuado.

Capítulo 3: Técnicas experimentales

3.1 Dilatometría

La dilatometría es una técnica de caracterización que estudia las transformaciones de fase de un material a partir de la dilatación experimentada por el mismo frente a un ciclo térmico determinado.

La expansión de los materiales al ser calentados se debe principalmente a una mayor agitación térmica de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio, con un consecuente aumento en la distancia promedio entre ellos, que redundará en un incremento de los parámetros de red.

En la mayoría de los materiales metálicos, la expansión es proporcional al incremento de temperatura -Ec. 3-:

$$L_f = L_i(1 + \alpha_L \Delta T), \quad \text{Ec.3}$$

donde L_i y L_f son las longitudes inicial y final de la probeta respectivamente, α_L el coeficiente de expansión lineal y ΔT la diferencia de temperatura.

El coeficiente α depende de las fases presentes en el material y de su composición. De este modo, una transformación de fase queda evidenciada en una curva dilatométrica por un cambio de pendiente.

En la Figura 4 se esquematiza la curva dilatométrica de un material que experimenta una transformación de fase durante la rampa de calentamiento. A temperaturas menores a T_i existe una única fase y la curva adopta un comportamiento lineal con un coeficiente de expansión α_1 .

Cuando se alcanza la temperatura T_i , inicia una transformación de fase. En el ejemplo, la fase hija tiene, dentro del intervalo de transformación, un menor volumen específico que la fase madre y el material experimenta una contracción. Al alcanzarse la temperatura T_f , la transformación cesa y el sistema vuelve a adoptar un comportamiento lineal con una pendiente α_2 .

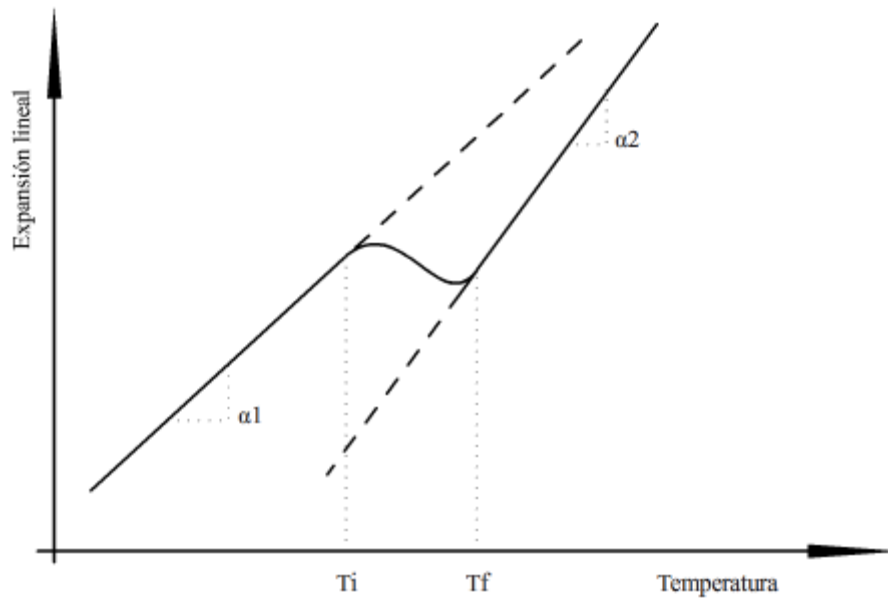


Figura 4: Curva de dilatometría.

3.1.1 Regla de la palanca [23]

Para poder estudiar el progreso de la transformación debe adoptarse un modelo que permita interpretar la información provista por la curva dilatométrica. En esta materia, el modelo más sencillo -y más extensamente aplicado- es la regla de la palanca -Figura 5-.

El procedimiento general para aplicarla consiste en identificar la zona de transformación y realizar dos ajustes sobre la curva dilatométrica: uno en un segmento previo a la transformación - $F_1(T)$ - y otro en un segmento posterior a la transformación - $F_2(T)$ -. Luego, extrapolando los ajustes se calcula la fracción transformada f como:

$$f(T) = \frac{F_1(T) - y(T)}{F_1(T) - F_2(T)}, \quad \text{Ec.4}$$

donde $y(T)$ es la curva experimental.

$f(T)$ valdrá 0 antes de iniciarse la transformación y 1 una vez que ésta haya concluido.

Para que este modelo sea válido deben cumplirse las siguientes hipótesis:

- Las fases madre e hija deben comportarse de un modo predecible dentro del intervalo de transformación.
- No debe haber redistribución de soluto durante la transformación.
- Debe producirse una única transformación en el intervalo en estudio.

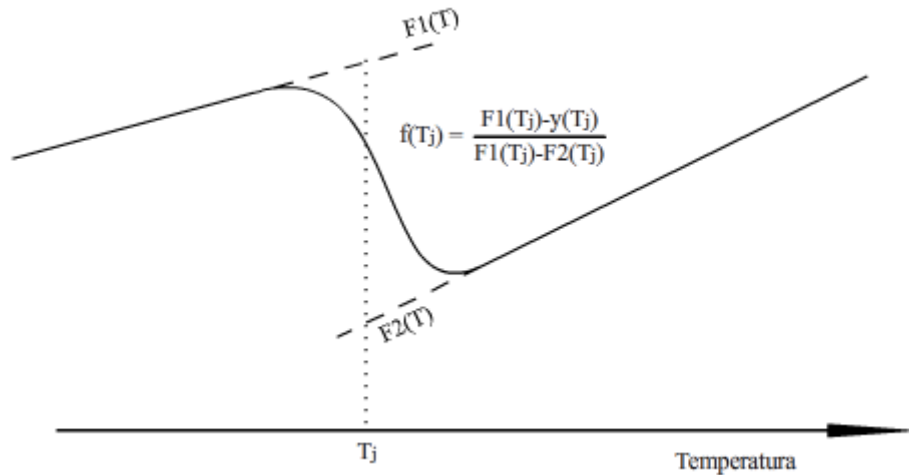


Figura 5: Regla de la palanca

Si bien el incumplimiento de alguna de estas hipótesis conduce necesariamente a apartamientos entre la curva de fracción transformada real y la calculada, debe señalarse que la determinación de las temperaturas de inicio y fin de la transformación mantiene de cualquier modo validez general.

3.1.2 Temperaturas de inicio y fin de transformación

Previo al inicio de la transformación, la curva de dilatación obedece una ley que puede ser representada, en una gran cantidad de casos, con una recta. Dado que las mediciones realizadas están sujetas a variaciones no es posible indicar la temperatura exacta a la que la curva dilatométrica se aparta del comportamiento lineal. Por este motivo existen distintos criterios que pueden ser empleados para la determinación de las temperaturas a las que inicia y termina una transformación [24].

En la Figura 6 se esquematiza el criterio empleado a lo largo de este trabajo: se ajusta una recta en el segmento previo al inicio de la transformación obteniéndose $F1(T)$ y la desviación estándar σ . Antes de iniciada la transformación, el 99,7% de los datos experimentales está contenido en $F1(T) \pm 3\sigma$. El criterio utilizado en este trabajo consiste en tomar como temperatura característica aquella que supone una desviación mayor a 5σ del comportamiento lineal.

La ventaja de este criterio radica en que, si bien produce sobreestimaciones -o subestimaciones- de las temperaturas de transformación, reduce el error humano durante la realización de las mediciones y provee, por lo tanto, una base sobre la cual realizar comparaciones entre distintos ensayos.

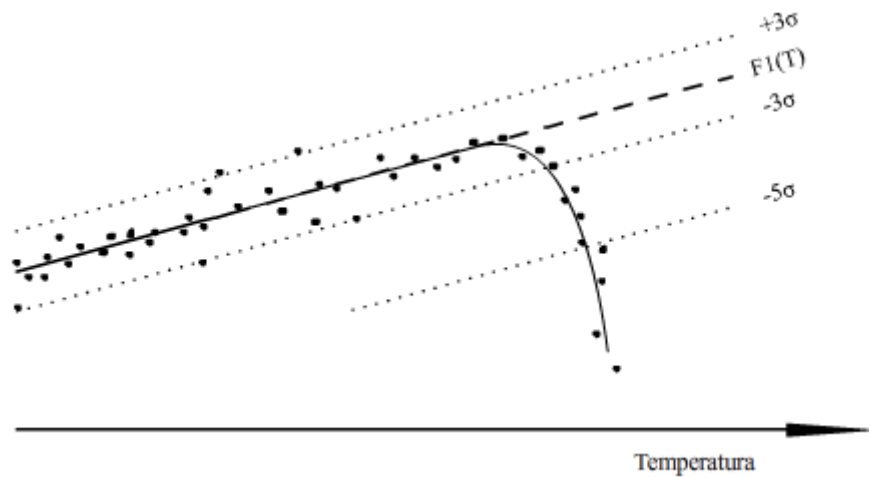


Figura 6: Criterio para la determinación de temperaturas de transformación.

3.1.3 Equipo

Existen diferentes configuraciones que puede adoptar un dilatómetro, dependiendo del método que emplea para cuantificar la expansión experimentada por el material y el sistema de calentamiento/enfriamiento que permite llevar adelante el ciclado térmico de la probeta.

En la Figura 7 se muestra un esquema del dilatómetro empleado en el desarrollo de este trabajo. El mismo consiste en una cámara sellada conectada a un sistema de vacío que cuenta con dos bombas: una bomba mecánica que lleva adelante la evacuación inicial de la cámara y otra turbomolecular, que, en una situación óptima, genera presiones del orden de 1×10^{-6} mbar.

El dispositivo de medición dentro de la cámara consta esencialmente de una bobina, dos varillas de vidrio de sílice y un LVDT (transformador diferencial de variación lineal). La probeta -un cilindro macizo de 10 mm de longitud y 4 mm de diámetro- se coloca en el centro de la bobina, y se mantiene posicionada entre las varillas de vidrio de sílice únicamente por presión.

Haciendo circular corriente alterna a través de la bobina se genera un campo magnético variable que a su vez -dado el carácter conductor del material en estudio- induce corrientes parásitas en la probeta. Consecuentemente, la probeta se calienta por efecto Joule.

Para monitorear la temperatura se sueldan sobre la misma dos terminales de una termocupla tipo S.

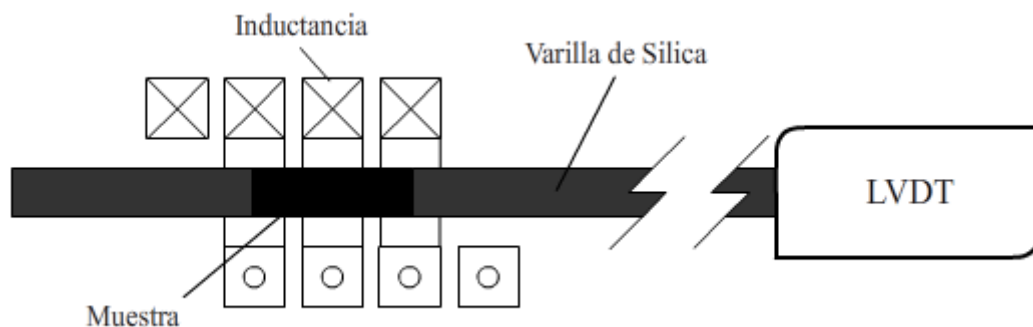


Figura 7: Esquema de un dilatómetro

El enfriamiento de la probeta puede realizarse por distintos medios: si las velocidades de enfriamiento requeridas no son excesivas, el enfriamiento se alcanza en vacío por radiación. Por otro lado, si son necesarias velocidades de enfriamiento mayores, la probeta puede ser enfriada inyectando Ar o He en la cámara mediante un chorro dirigido directamente sobre ella.

Una de las dos varillas de vidrio de sílice se encarga de transmitir el efecto de la expansión térmica de la probeta al LVDT.

3.1.4 LVDT

Un LVDT es un dispositivo electromecánico sencillo que permite medir desplazamientos lineales de hasta 100 nm. Este consiste en un arreglo de tres bobinas dispuestas en dos circuitos (primario y secundario) y un vástago con un núcleo ferromagnético. El circuito primario (bobina central) está conectado a un generador de corriente alterna de alta frecuencia (1 a 10kHz), mientras que las bobinas del secundario se encuentran conectadas en serie e invertidas de modo que la tensión medida en el secundario es la diferencia entre las corrientes inducidas en ambas bobinas.

El vástago se mueve libremente modificando la tensión inducida en cada una de las bobinas del secundario. Cuando el núcleo ferromagnético se ubica en el centro del LVDT, las tensiones inducidas en cada bobina son iguales y de sentido opuesto, con lo que la tensión de salida es nula. Por el contrario, si el vástago se desplaza en una u otra dirección con respecto al centro la señal de salida adoptará un comportamiento oscilatorio con una determinada amplitud y fase. Esta señal puede ser convenientemente rectificadas para producir una tensión de salida continua, sensible a la amplitud y fase de la señal alterna y directamente proporcional al desplazamiento dentro de cierto rango de desplazamientos -llamado rango lineal del LVDT-.

3.2 Microscopía óptica [25][26]

La microscopía óptica es una técnica de caracterización que permite estudiar la microestructura de una dada probeta a partir de la observación de su superficie -convenientemente preparada- con un haz de luz visible y un sistema de magnificación.

3.2.1 Microscopio óptico

La forma más sencilla que puede adoptar un instrumento óptico magnificador consiste en colocar una lente convexa entre la muestra y el observador. Sin embargo, esta configuración se encuentra limitada a aumentos no mayores a 50x. Esto se debe a que al emplear una única lente se vuelve imposible controlar la distorsión que experimenta la imagen. Es por este motivo que para lograr una mayor magnificación debe recurrirse a un microscopio compuesto -Figura 8-.

Un microscopio compuesto consiste en un arreglo de dos lentes ubicadas entre el objeto y el observador. La primera lente -llamada objetivo- produce la primera magnificación, mientras que la segunda -lente ocular- proyecta la imagen a ser observada por el operador. La correcta disposición de dichas lentes permite amplificar en etapas la imagen, reduciendo así la distorsión

de la misma. Dado que, en la inmensa mayoría de los casos, las muestras no emiten luz por sí mismas, es necesario incluir una fuente de luz que las ilumine. Según la disposición de la misma se tendrá un microscopio de transmisión -biológico- o uno reflectivo -metalográfico-.

En la Figura 8 se esquematiza un microscopio óptico de tipo metalográfico; en el mismo la iluminación de la muestra se logra colocando un espejo divisor entre la lente objetivo y la lente ocular. El haz de luz es proyectado sobre la muestra a través de la lente objetivo y la imagen ampliada se obtiene por reflexión.

Una lente llamada condensadora se encarga de redirigir los haces divergentes de modo de lograr una iluminación más intensa sobre la muestra. Asimismo, un sistema de aperturas ajustables permite controlar tanto el área iluminada como la intensidad del haz proyectado sobre el objeto.

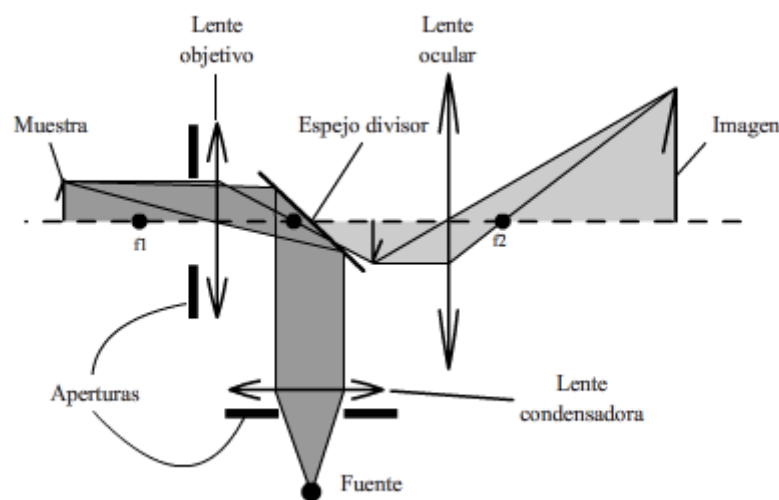


Figura 8: Microscopio compuesto de tipo reflectivo o metalográfico.

Por cuestiones de simplicidad y costos de fabricación, las distintas magnificaciones se logran modificando la distancia focal de la lente objetivo, es decir, intercambiando la lente objetivo por otra de distinta distancia focal.

3.2.2 Resolución

La resolución se define como la menor distancia entre dos objetos puntuales que puede observarse a través de un microscopio manteniendo la distinción o separación entre ambos objetos. Si bien otros fenómenos pueden contribuir a la pérdida de resolución, el principal límite impuesto se debe a la difracción de la luz. Cuando un haz de fotones pasa a través de un orificio suficientemente pequeño, diverge y es dispersado; dicha dispersión da por resultado una serie de conos de luz que interactúan constructiva o destructivamente formando un *patrón de difracción*. Este patrón se caracteriza por estar constituido por una serie de anillos concéntricos, dispuestos en una sucesión de máximos y mínimos alternados y con un máximo bien definido en su centro conocido como *disco de Airy*.

Cuando dos objetos que emiten luz se encuentran a una distancia pequeña entre sí, los correspondientes discos de Airy se superponen y la diferenciación entre ambos objetos se

vuelve imposible. Empleando el criterio de Rayleigh para la determinación del límite de solapamiento aceptable se obtiene la siguiente ecuación:

$$R = \frac{0.61\lambda}{\mu \sin(\alpha)}, \quad \text{Ec.5}$$

donde R es la resolución, λ la longitud de onda en nm, μ el índice de refracción en el medio y α la mitad del ángulo del cono de luz seleccionado de la fuente de iluminación por la apertura variable de la lente condensadora.

A partir de esta relación (Ec.5) puede estimarse la máxima resolución alcanzable en ~ 150 nm.

3.3 Microscopía electrónica de barrido

3.3.1 Introducción [26][27][28]

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica microscópica que complementa y extiende las posibilidades de la microscopía óptica con imágenes de mayores aumentos, alta resolución y alta profundidad de campo. El uso de electrones de alta energía en lugar de fotones permite sortear los límites impuestos por la longitud de onda de la luz visible y lograr resoluciones del orden del nm.

Un haz de electrones es acelerado en vacío con energías de entre 1 y 30 keV. El haz es focalizado y proyectado sobre una muestra de material con la cual interactúa de diferentes formas. En la Figura 9 se esquematizan las diferentes emisiones resultantes de dicha interacción. Las imágenes de MEB se obtienen registrando las emisiones resultantes de esta interacción durante un barrido “punto a punto” de la superficie de la muestra.

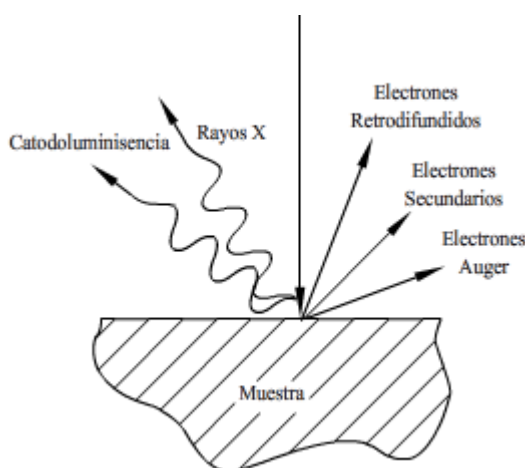


Figura 9: Interacciones entre el haz de electrones incidente y la muestra.

Las interacciones entre la muestra y el haz de electrones pueden ser de carácter elástico o inelástico. El electrón puede ser retrodispersado por el campo electrostático de los núcleos atómicos (interacción elástica) o producir una cascada de desplazamientos electrónicos que dan

lugar al resto de las emisiones. Del análisis de algunas de estas señales se obtienen las imágenes de barrido que proporcionan distinto tipo de información.

3.3.2 Equipo

En la Figura 10 se muestra un esquema general de un equipo convencional para MEB que consiste en una columna de vacío -que contiene el cañón de electrones y los sistemas de focalización y deflexión del haz- y una cámara de vacío en la que se colocan la muestra y los sensores.

Existen dos tipos de cañones de electrones, los de cátodo caliente y los de cátodo frío.

Los cañones de cátodo caliente (W o LaB₆) consisten en un filamento por el que se hace pasar corriente. Al elevarse la temperatura el material comienza a liberar electrones por efecto termoiónico. Luego, aplicando una diferencia de potencial entre el filamento y un ánodo los electrones son acelerados y de esta forma se obtiene el haz.

En cambio, los cañones de cátodo frío o de efecto de emisión de campo -FEG por sus siglas en inglés- permiten obtener un haz de electrones simplemente aplicando una diferencia de potencial adecuada entre el cátodo y el ánodo. La emisión de electrones por un cátodo frío genera haces de electrones más monocromáticos y con un brillo significativamente mayor al que se obtiene por efecto termoiónico.

Un complejo sistema de lentes magnéticas y aperturas contribuyen a la focalización del haz. En este marco, los haces dispersados debidos a aberraciones son detenidos en aperturas de diferentes diámetros que varían según la energía de los electrones.

Una vez focalizado el haz, el sistema de deflexión se encarga de corregir la trayectoria de los electrones en dos ejes dirigiendo el mismo hacia un área determinada de la muestra. El sistema de deflexión se conecta a un generador de señales y este conjunto produce finalmente el barrido -o escaneo- sobre la muestra.

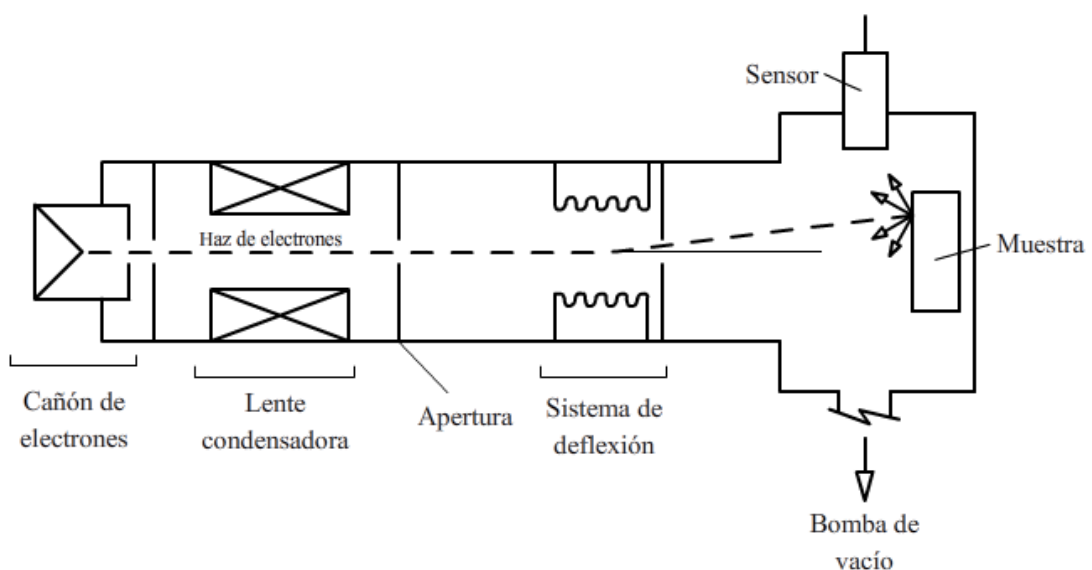


Figura 10: Esquema de un MEB convencional.

El haz interactúa con la muestra y las emisiones resultantes de dicha interacción son adquiridas por los distintos detectores. El uso de uno u otro detector determina el modo de operación del microscopio.

La cámara en la que se introduce la muestra está conectada a un sistema de vacío que permite mantener una presión menor a 1×10^{-5} Torr en ella y en la columna de vacío.

3.3.3 Modos de operación

Las dos señales principales en lo que se refiere a la formación de imágenes son las provistas por los electrones secundarios y los electrones retrodifundidos.

Los retrodifundidos son electrones que colisionaron elásticamente con un núcleo atómico y fueron luego dispersados en ángulos mayores a 90° . Dado el carácter elástico de la interacción, la energía de los mismos es del orden de la energía del haz. Por un lado, la probabilidad de retrodispersión es proporcional al número atómico promedio en el volumen de interacción de modo que la mayor intensidad de electrones retrodifundidos se produce en las zonas de mayor Z (número atómico) promedio. Por el otro, dado que los electrones retrodifundidos son de alta energía, pueden provenir de un volumen de interacción mayor. De este modo, la emisión es poco sensible a las características de la superficie de la probeta, pero permite obtener información valiosa acerca de la diferencia de composición de las fases de la muestra.

El segundo modo de operación es el de electrones secundarios. Cuando el haz de electrones impacta sobre la muestra se produce una cadena de colisiones que induce el desplazamiento de electrones dentro del volumen de interacción. Algunos de los electrones excitados pueden escapar -electrones secundarios- y ser capturados por un sensor. Dada la baja energía de estos electrones -del orden de 50 eV-, sólo aquellos cercanos a la superficie son capaces de abandonar la muestra y ser detectados por el sensor. Del mismo modo, cualquier imperfección en la superficie de la muestra reduce su intensidad. Así, el análisis de los electrones secundarios permite el estudio de la topografía de la superficie del material.

3.3.4 Resolución

La resolución de las imágenes obtenidas está relacionada con el área de interacción haz/muestra y, consecuentemente, con el diámetro del haz proyectado sobre la muestra. Como es lógico, cuanto menor es esta dimensión, mayor es la resolución. Para lograr la focalización del haz, el mismo debe pasar por el sistema de lentes y aperturas, que reducen su diámetro y, por lo tanto, su intensidad.

De este modo, si la reducción del diámetro es excesiva, las señales que registran los detectores pueden quedar solapadas con el ruido electrónico.

Como se comentó anteriormente, las mejores resoluciones se logran empleando cañones de emisión de campo dado que el haz obtenido por este tipo de fuente puede ser focalizado sobre áreas menores sin que se corra el riesgo de que la intensidad del haz sea reducida en exceso.

3.4 Difracción de rayos X [29]

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización que estudia la estructura cristalina de un sólido.

Los rayos X pueden interactuar elásticamente con el material, siendo dispersados en el proceso con un ángulo igual al de incidencia. Al producirse esta dispersión en un sólido cristalino se da lugar a un fenómeno de difracción.

Dos fotones, inicialmente en fase, que penetran en el sólido y son dispersados por distintos planos recorrerán distancias distintas dentro del material. Esta diferencia de camino notada como $2S$ en la Figura 11 trae como consecuencia que se produzca un desfase dando lugar a fenómenos de interferencia constructiva (si no hay desfase) o destructiva (si los haces están desfasados en π).

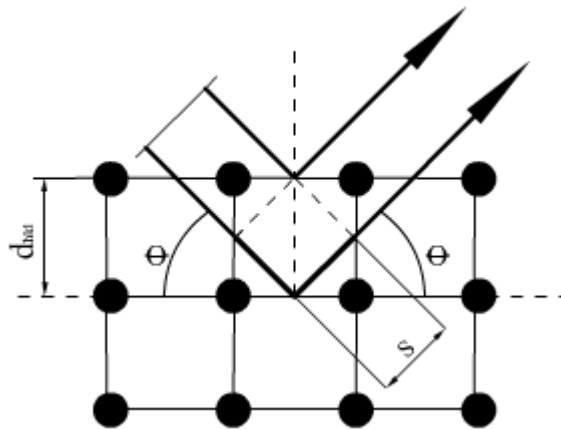


Figura 11: Ley de Bragg.

La condición de interferencia constructiva permite llegar a la siguiente expresión, conocida como Ley de Bragg:

$$2 \sin(\theta_{hkl}) d_{hkl} = n\lambda, \quad \text{Ec.6}$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar, θ_{hkl} el ángulo de incidencia y λ la longitud de onda de la radiación incidente.

De este modo una experiencia de difracción de rayos X consiste en proyectar un haz de RX de longitud de onda conocida con distintos ángulos sobre una muestra y adquirir con un detector las intensidades difractadas. En un difractograma se grafica la intensidad difractada en función del ángulo de difracción 2θ -Figura 12-.

Del análisis de la posición de los picos en un difractograma puede obtenerse información acerca de la presencia de fases, determinación del tipo de estructuras cristalinas y de parámetros de red. Un estudio más profundo mediante técnicas de refinamiento permite utilizar la información de la intensidad y ancho de los picos para estudiar la fracción de fases, el tamaño de los dominios de difracción -o tamaño de cristalita- y el estado de microdeformaciones del material.

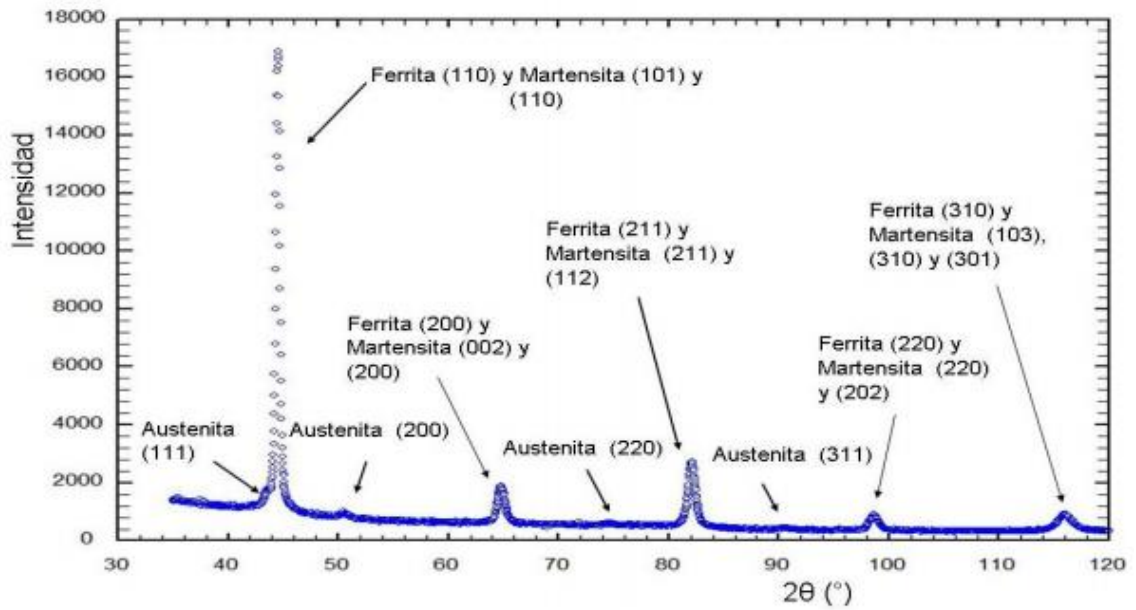


Figura 12: Difractograma de un acero ASTM A335 grado P91.

3.4.1 Equipo

Un difractor convencional consta de una serie de elementos entre los que se cuentan el tubo de rayos X, un detector, un portamuestras y un goniómetro, dispositivo mecánico encargado de controlar el desplazamiento de las piezas del equipo.

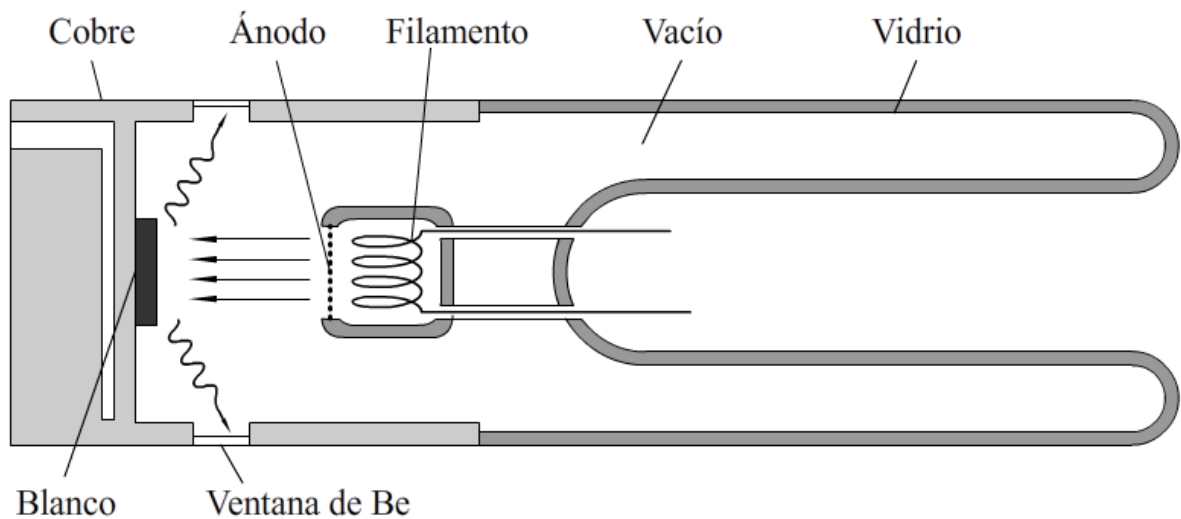


Figura 13: Tubo de rayos X.

En la Figura 13 se muestra un esquema de un tubo de rayos X. Se hace circular una corriente adecuada a través de un filamento de wolframio, contenido dentro de un tubo de vacío ($\sim 1 \times 10^{-5}$ Torr). El filamento emite electrones por efecto termoiónico. Se aplica una diferencia de potencial que arranca los electrones y los proyecta sobre un blanco metálico.

Los electrones del haz acelerado interactúan con el blanco arrancando electrones de las capas electrónicas más internas de sus átomos. Seguidamente, electrones que pueblan niveles de

mayor energía deben decaer a los niveles vacantes a fin de reducir la energía del átomo. Se produce entonces una cascada de transiciones electrónicas en las que se emiten fotones con longitudes de onda dentro del rango de los rayos X. Las energías de dichos fotones corresponden a las diferencias de energía entre los estados inicial y final en cada caso.

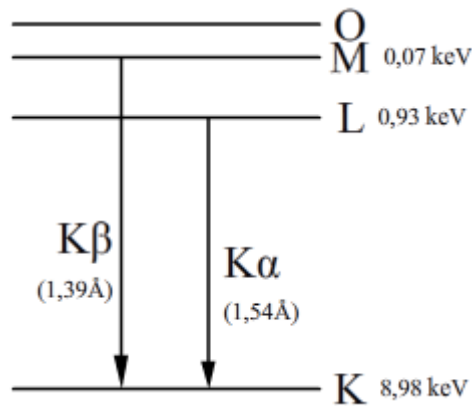


Figura 14: Niveles de energía del Cu y transiciones electrónicas asociadas.

Los fotones emitidos en estas transiciones determinan el espectro característico del blanco. En el caso de una fuente de Cu se emiten dos longitudes principales: K_{β} debida a la transición entre los niveles M y K y K_{α} , debida a la transición de un electrón L al nivel K. La radiación K_{β} es 7 veces menos intensa que la K_{α} y se la elimina, por ejemplo, empleando filtros. En la práctica, la capa L tiene tres subniveles de energía de los cuales sólo dos pueden decaer a la capa K. Esto da lugar a dos emisiones K_{α} : $K_{\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ con una relación de intensidades $I_{K_{\alpha 1}}/I_{K_{\alpha 2}} = 2$. Debido a la proximidad de ambas longitudes de onda es difícil filtrarlas por lo que debe considerarse la contribución de ambas al estudiar un difractograma obtenido con una fuente de cobre.

Los ensayos de DRX pueden realizarse con diferentes configuraciones y geometrías. Una de las más comunes es la geometría de Bragg-Brentano esquematizada en la Figura 15: la muestra se mantiene fija mientras el tubo de RX y el detector rotan simultáneamente un mismo ángulo θ .

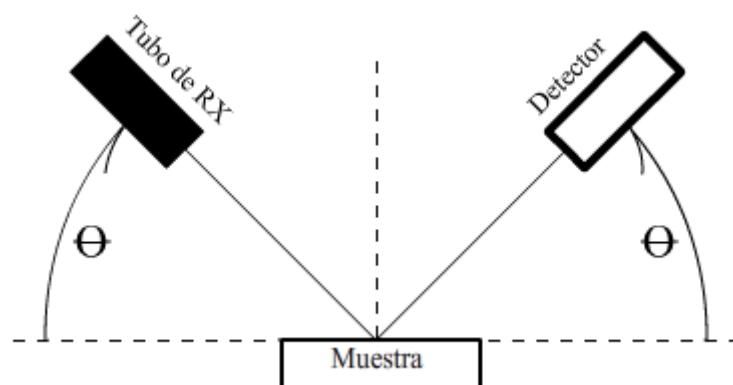


Figura 15: Geometría de Bragg-Brentano θ - θ .

3.5 Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica de caracterización que permite el estudio del entorno de los átomos de un sólido cristalino a partir del análisis del espectro resultante de la interacción entre la probeta y un haz de fotones gamma.

Esta técnica, basada en el efecto Mössbauer, se caracteriza por sus perfiles de línea extremadamente delgados -del orden de 10^{-9} eV- que permiten discriminar variaciones ínfimas de energía y así estudiar la estructura hiperfina de los sólidos o, en otras palabras, las interacciones eléctricas y magnéticas que se producen entre el núcleo en estudio y su entorno.

A partir de un espectro Mössbauer se puede obtener información acerca de la densidad de carga electrónica en el núcleo, el campo eléctrico local, las fases presentes, la presencia de defectos en la red, los fenómenos de desorden, el rol de las impurezas, etc.; la técnica tiene aplicaciones en diversos campos de la ciencia (física, química, geología, metalurgia entre otros).

3.5.1 Efecto Mössbauer

Como consecuencia del principio de conservación del momento lineal, cuando un fotón gamma es absorbido o emitido por un núcleo libre, este último experimenta un retroceso que conlleva una *energía de retroceso* asociada (E_R):

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad \text{Ec.7}$$

donde E_γ es la energía del fotón, M la masa atómica y c la velocidad de la luz.

En 1958 Rudolf Mössbauer descubrió que la absorción de rayos gamma sin retroceso era factible si el átomo en estudio formaba parte de la red de un sólido cristalino y la energía del fotón interactuante era lo suficientemente pequeña como para evitar que se produjera excitación fonónica. Este efecto es conocido como Efecto Mössbauer en su honor.

La probabilidad de que se produzca este efecto puede representarse a través del factor de absorción sin retroceso (f)

$$f = e^{\left[\frac{-6E_R}{k_B \Theta_D} \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \right) \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x dx}{e^x - 1} \right]} \quad \text{Ec.8}$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura del absorbente y Θ_D la temperatura de Debye³.

A partir de la Ec.8 se pueden deducir ciertas consideraciones importantes para la implementación de la técnica:

- A menor valor de energía para la radiación gamma incidente (proporcional a E_R), mayor es f .

³ La temperatura de Debye es un parámetro utilizado en el modelo de Debye, modelo que permite estimar la contribución fonónica al calor específico de un sólido.

- La probabilidad de observar el efecto es mayor cuanto más rígido es el sólido a estudiar, es decir, cuanto mayor es la temperatura de Debye.
- La probabilidad de observación del efecto aumenta cuando disminuye la temperatura.

3.5.2 Isótopos Mössbauer

Como se mencionó en la sección anterior, existen ciertas condiciones para que se produzca el efecto Mössbauer; de allí que los isótopos adecuados para implementar la técnica sean limitados (Tabla 2). En particular, se requiere que el elemento del cual deriva el isótopo en cuestión tenga un estado excitado de muy baja energía e, idealmente, una vida media larga. El isótopo más ampliamente empleado es el ^{57}Fe , debido a su abundancia natural y por poseer un estado excitado de baja energía (14,41 keV) con una vida media relativamente larga (~98,1 ns).

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

Figura 16: Tabla de elementos con isótopos Mössbauer conocidos.

3.5.3 Interacciones hiperfinas

La espectroscopía Mössbauer estudia las interacciones eléctricas y magnéticas que se producen entre el núcleo atómico y su entorno. Estas interacciones son llamadas interacciones hiperfinas debido a que suponen variaciones ínfimas en la estructura fina del núcleo atómico. A continuación, se presenta una breve descripción de cada una de estas interacciones.

3.5.3.1 Corrimiento isomérico

Los electrones de las distintas capas electrónicas tienen una probabilidad de permanencia dentro del volumen del núcleo atómico. La interacción entre estos electrones y el volumen nuclear lleva a la formación de un monopolio eléctrico que trae como consecuencia un corrimiento en los estados energéticos. Dado que el volumen del núcleo es diferente cuando éste se encuentra en el estado fundamental o en un estado excitado, el corrimiento en energías tiene un valor distinto en los distintos estados y en consecuencia se produce un corrimiento en el espectro Mössbauer, denominado corrimiento isomérico (δ) (Figura 17 (b)).

La mayor contribución a esta interacción es debida a los electrones 4s para el isótopo ^{57}Fe . Cualquier cambio en la densidad electrónica del entorno de los átomos del absorbente/emisor, debido a diferentes estados de valencia, por ejemplo, repercutirá en un corrimiento del espectro Mössbauer. Para poder cuantificar esta interacción se emplea como referencia el espectro de un absorbente patrón. En el caso del Fe^{57} suele utilizarse una lámina de Fe metálico puro.

3.5.3.2 Interacción cuadrupolar eléctrica

La interacción cuadrupolar eléctrica es aquella que se produce entre una distribución no esférica de cargas dentro del núcleo y el gradiente de campo eléctrico (GCE) de una distribución de cargas asimétrica alrededor del mismo. Esta interacción rompe parcialmente la degeneración de los estados energéticos de espín nuclear $I > 1/2$, tal como se esquematiza en la Figura 17 (c).

Para el caso del Fe^{57} esta interacción no tiene efecto en los niveles $I = 1/2$, pero produce una pérdida parcial de la degeneración del estado $I = 3/2$. Este fenómeno, en ausencia de interacciones magnéticas, produce un espectro que adopta la forma de un doblete. A la diferencia de energía entre los estados desdoblados se la denomina desdoblamiento cuadrupolar (Δ). Este parámetro da información acerca del estado de oxidación, del número de coordinación del átomo Mössbauer y de la distorsión en la red cristalina.

3.5.3.3 Interacción dipolar magnética

La interacción dipolar magnética es el resultado de la interacción del núcleo con el campo magnético circundante. Los efectos de esta interacción en la estructura hiperfina, caracterizados por una pérdida total de la degeneración de los estados energéticos de la estructura fina, son esquematizados en la Figura 17 (d).

El campo magnético efectivo que actúa sobre el núcleo incluye una serie de contribuciones debidas tanto al núcleo atómico como a la red y a campos externos aplicados.

Debido a esta interacción, un estado con número de espín I se desdobra en $2I+1$ subestados energéticos de modo que los estados $I = 1/2$ e $I = 3/2$ se desdoblan en 2 y 4 subniveles respectivamente. Esto produciría 8 transiciones posibles de un estado excitado al fundamental; sin embargo, debido a que las transiciones dipolares magnéticas están restringidas a través de las reglas de selección de la mecánica cuántica, sólo 6 de ellas son posibles. Esto genera un espectro de seis líneas que es comúnmente conocido como un sexteto.

La distancia entre las líneas más externas del sexteto es proporcional al campo magnético hiperfino B_{HF} .

3.5.3.4 Interacciones combinadas

En general, las interacciones cuadrupolar eléctrica y dipolar magnética ocurren simultáneamente y el espectro resultante puede adquirir una forma compleja.

Sin embargo, hay casos en los que, aún en presencia de interacciones combinadas, el espectro puede ser descrito de manera sencilla; esto es, cuando el GCE es axialmente simétrico respecto a su eje principal manteniendo un ángulo Θ con el campo magnético y el desdoblamiento

cuadrupolar eléctrico es muy inferior al desdoblamiento provocado por la interacción magnética. En ese caso las líneas más extremas mantienen su distancia entre ellas mientras que las cuatro líneas interiores se desplazan respecto de ellas (Figura 17 (e)).

Al desplazamiento de las líneas interiores se lo denomina corrimiento cuadrupolar ($2\epsilon_Q$), y es función del desdoblamiento cuadrupolar Δ y del ángulo Θ .

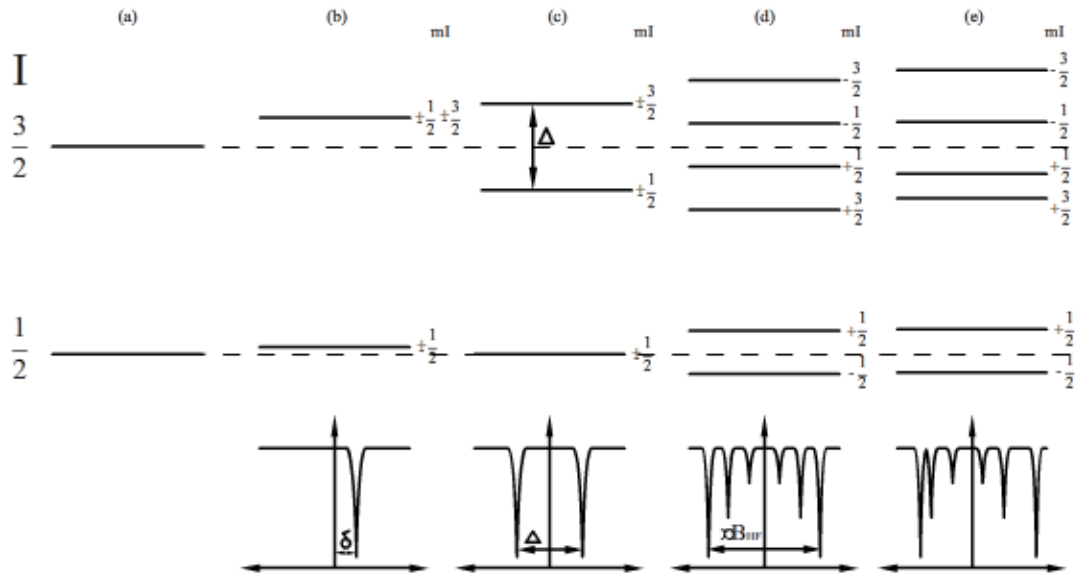


Figura 17: Esquema de las interacciones hiperfinas.

3.5.4 Equipo y fuente

En la Figura 18 se muestra un esquema general de un equipo para espectroscopía Mössbauer en geometría de transmisión. En esta configuración, la muestra o absorbente se coloca entre una fuente de rayos gamma y un detector.

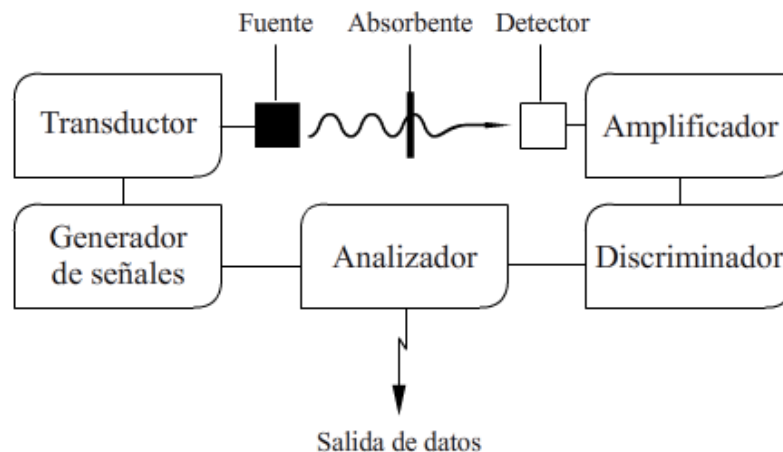


Figura 18: Esquema de un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión.

La fuente gamma más comúnmente empleada es aquella que proviene del decaimiento nuclear del ^{57}Co : este isótopo decae a ^{57}Fe excitado con una vida media de 271 días. Como se

esquemática en la Figura 19 (a) sólo la transición entre los estados $I = 3/2$ e $I = 1/2$ tiene una energía y vida media adecuadas para la realización de un ensayo Mössbauer. En virtud de obtener una única línea el ^{57}Co es difundido en un monocristal cúbico de Rh.

Como se vio, las interacciones hiperfinas alteran el espectro Mössbauer del absorbente produciendo corrimientos y pérdida de degeneración e impidiendo consecuentemente que se produzca absorción resonante. Para estudiar el espectro de absorción es necesario generar un barrido en energías en lugar de emitir fotones de una única longitud de onda. El barrido en energías se logra por efecto Doppler, conectando la fuente a un transductor de velocidades que está acoplado a un generador de ondas. En la Figura 19(b) se esquematiza un espectro en geometría de transmisión, en el cual las cuentas detectadas se grafican en función de la velocidad de la fuente (típicamente del orden de los mm/s).

El detector está conectado a un amplificador de pulso y a un discriminador de energías que ajusta la ventana de trabajo evitando la medición de cuentas debidas a otras transiciones originadas en la desexcitación nuclear.

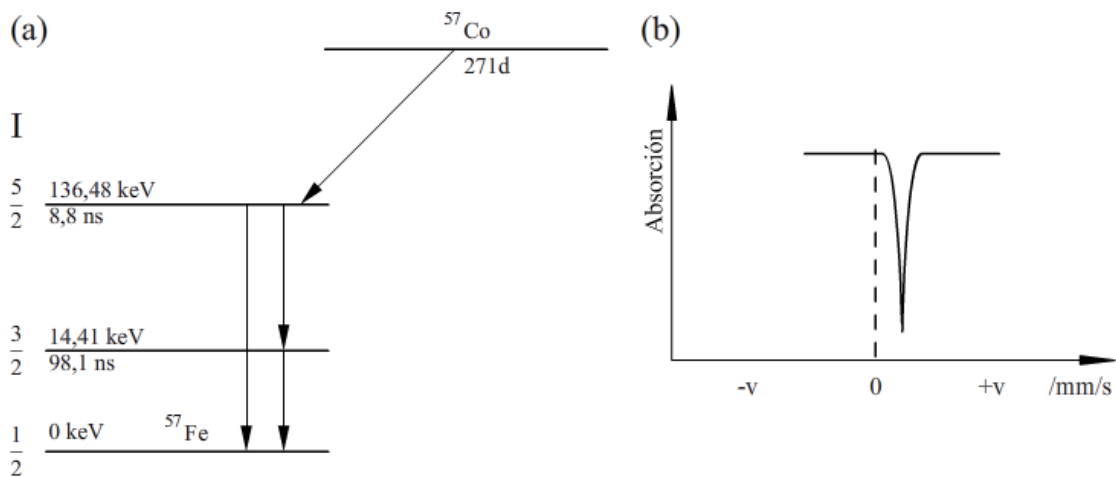


Figura 19: (a) Secuencia de decaimiento del ^{57}Co . (b) Ejemplo de espectro Mössbauer en geometría de transmisión.

3.5.5 Espesor del absorbente

El espesor de la probeta es un parámetro de particular importancia para la realización de un experimento Mössbauer, puesto que mantiene una fuerte relación tanto con la calidad del espectro adquirido como con el tiempo y la factibilidad del ensayo. El espesor óptimo es aquel que logra el mejor resultado -mejor relación señal/fondo- en el menor tiempo posible.

Por un lado, un espesor demasiado delgado trae como consecuencia una baja probabilidad de absorción resonante. Por el otro, una probeta excesivamente gruesa aumentará la probabilidad de que los fotones de cualquier energía colisionen con la red y no lleguen al detector, motivo por el cual el espectro presentará una baja estadística.

Otra cota a ser considerada es el límite del absorbente delgado, que impone el máximo espesor de probeta que permite obtener líneas de perfiles Lorentzianos. En la práctica el espesor óptimo suele superar el límite del absorbente delgado y es necesario considerar la deformación producida en los perfiles de línea a la hora de hacer el ajuste.

El espesor en aproximación del absorbente delgado puede ser estimado a partir de las siguientes expresiones [30]:

$$t = \frac{2}{\mu_e \rho}, \text{ para absorbentes compuestos por elementos pesados} \quad \text{Ec.9}$$

$$t = \frac{1}{\mu_e \rho}, \text{ para absorbentes compuestos por elementos livianos} \quad \text{Ec.10}$$

donde t es el espesor óptimo, μ_e es el coeficiente másico de absorción electrónica del material y ρ la densidad del material.

El coeficiente másico de absorción electrónica puede calcularse a partir de la siguiente expresión:

$$\mu_e = \sum_i^N \mu_{e,i} w_i, \quad \text{Ec.11}$$

donde $\mu_{e,i}$ es el coeficiente de absorción electrónica del elemento i y w_i la fracción en peso del elemento i .

Los valores de μ_e se encuentran tabulados para cada elemento en la literatura [30].

Capítulo 4: Procedimientos

En este capítulo se exponen los procedimientos experimentales llevados adelante durante la realización de este trabajo.

4.1 Material de partida

El material de partida consiste en probetas maquinadas a partir de un tramo de tubería sin costura de acero ASTM A335 grado P91, con un espesor de pared de aproximadamente 32 mm y un diámetro externo de 219 mm, fabricado por la acería italiana Dalmine mediante el proceso de laminación Mannesmann. El acero es austenizado durante 20 minutos a 1060°C, enfriado al aire y revenido a alta temperatura (780°C) durante 40 minutos.

En la Tabla 3 se detalla la composición del material de partida provista por el fabricante.

Elemento	Fracción (%)	Elemento	Fracción (%)	Elemento	Fracción (%)
C	0,10	B	0,0001	V	0,211
Cu	0,16	Pb	0,001	O	0,0017
Al	0,009	Si	0,24	S	0,001
N	0,0605	Ni	0,15	Mo	0,88
Sb	0,001	Nb	0,075	Co	0,01
Mn	0,36	Ca	0,0008	As	0,005
Sn	0,008	P	0,014	Fe	88,34
Ti	0,004	Cr	8,37	--	--

Tabla 3: Composición del material de partida.

4.2 Ciclos térmicos

Los ensayos realizados a lo largo de este trabajo fueron divididos en tres series según los ciclos térmicos utilizados.

4.2.1 Ensayos preliminares

Esta serie de ensayos fue realizada con vistas a establecer un procedimiento de operación para el uso del dilatómetro. El mencionado equipo es una adquisición reciente de la Gerencia Materiales de CNEA, motivo por el cual dichos experimentos quedaron enmarcados dentro de las actividades previstas para la puesta a punto del mismo.

En particular, los objetivos planteados para esta serie fueron los siguientes:

- Elegir la forma de enfriamiento de las probetas. Como fue mencionado en (3.1.3), el dilatómetro permite distintos métodos de enfriamiento. Si bien el enfriamiento asistido por Ar ofrece un mayor control de la temperatura de la probeta -especialmente a bajas temperaturas y altas velocidades de enfriamiento-, este método supone romper la presión de vacío a alta temperatura, pudiendo llevar a una descarburación más severa de las muestras. Adicionalmente, en estudios previos realizados en el grupo de investigación en el cual se desarrolla este trabajo -referidos a aceros P91- se ha recurrido al enfriamiento en vacío; es por lo tanto de interés mantener esta variable sin cambios en virtud de futuras comparaciones.
- Evaluar cualitativamente el grado de descarburación sufrido por las probetas.
- Evaluar cualitativamente el ruido en las curvas dilatométricas.
- Evaluar cualitativamente la respuesta del dilatómetro frente a un ciclo térmico típico.

Considerando estos objetivos se realizaron tres ensayos de dilatometría:

- **Ensayo 1:** Se evacua la cámara del dilatómetro hasta alcanzar una presión de 1×10^{-4} mbar. Luego, la probeta es calentada a razón de 50°C/s hasta alcanzar 1050°C , se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos y finalmente se enfría inyectando Ar a razón de 350°C/h .
- **Ensayo 2:** Se evacua la cámara del dilatómetro hasta alcanzar una presión de 1×10^{-4} mbar. Luego, la probeta es calentada a razón de 50°C/s hasta alcanzar 1050°C , se mantiene a esta temperatura durante 15 minutos y finalmente se enfría a razón de 350°C/h en vacío.
- **Ensayo 3:** Se evacua la cámara del dilatómetro hasta alcanzar una presión de 2×10^{-5} mbar. Luego, la probeta es calentada a razón de 50°C/s hasta alcanzar 1050°C , se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos y finalmente se enfría a razón de 350°C/h en vacío.

Las probetas fueron, en todos los casos, estudiadas por microscopía óptica. Los resultados obtenidos a partir de estos ensayos fueron de utilidad para establecer los procedimientos indicados en (4.3.2).

4.2.2 Transformaciones isotérmicas

A fin de evaluar la relación existente entre la fracción de grano crecido anormalmente y la velocidad de calentamiento empleada –manteniendo fijos otros parámetros del austenizado- se realizaron tres ensayos de transformación isotérmica austenita-ferrita que permitiesen revelar los ex-bordes de grano austeníticos.

Las probetas de acero P91 fueron austenizadas empleando distintas velocidades de calentamiento y luego se las enfrió *in situ* hasta una temperatura $T = 650^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura la probeta transforma isotérmicamente, de forma tal que las segundas fases precipitan simultáneamente con la nucleación de la ferrita en los bordes de grano austeníticos durante las primeras instancias de la transformación. Como consecuencia, una vez concluida la

transformación y enfriada la probeta a temperatura ambiente, existe una mayor fracción volumétrica de segundas fases precipitadas cerca de los ex-bordes de grano austeníticos. Esto se esquematiza en la Figura 20.

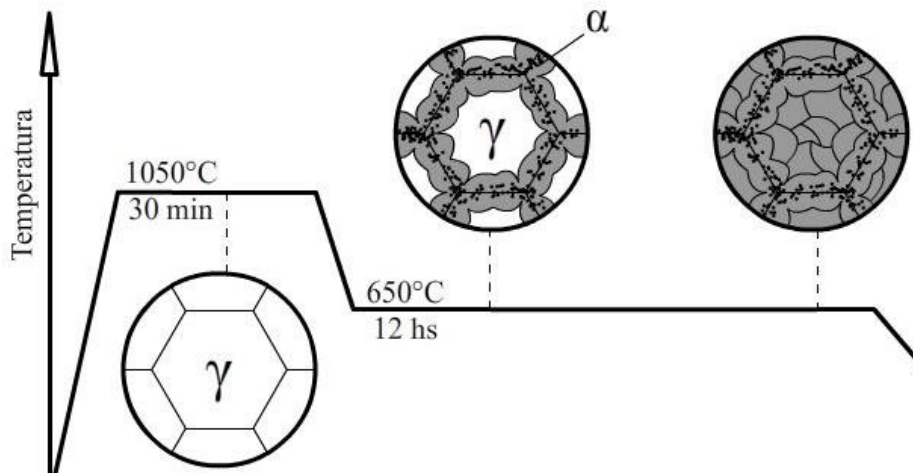


Figura 20: Ciclo térmico de transformación isotérmica típico.

En la Figura 20 se muestra un ciclo térmico típico empleado en esta serie de ensayos: la probeta se calienta a 1, 50 o 100°C/s hasta 1050°C, se mantiene en austenita durante 30 minutos y luego se enfría hasta 650°C a razón de 18,75°C/min. Luego se mantiene a esta temperatura durante 12 hs y finalmente se enfría con una rampa de 350°C/h hasta temperatura ambiente.

Las probetas fueron, en todos los casos, posteriormente estudiadas por microscopía óptica.

4.2.3 Transformaciones anisotérmicas

Se estudiaron nueve probetas sometidas a diferentes tratamientos térmicos. El objetivo de estos ensayos es observar el efecto que tiene la velocidad del calentamiento previo al mantenimiento en austenita sobre las transformaciones de fase subsiguientes; esto es, las que ocurren durante la etapa de enfriamiento continuo.

En cada programa térmico la probeta se calienta con una rampa determinada hasta 1050°C, se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos y finalmente es enfriada en forma continua con una velocidad de enfriamiento dada.

Las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron seleccionadas sobre la base de resultados obtenidos a partir de experimentos previos llevados a cabo por el grupo de investigación en el cual se desarrolla el presente trabajo [17][19][22].

Las rampas de calentamiento consideradas fueron de 1, 50 y 100°C/s. La de 1°C/s corresponde a una velocidad por debajo de la velocidad crítica para formación de granos anormales – en el caso de un austenizado a 1050°C- y las dos restantes, 50 y 100°C/s, a una velocidad por encima de dicha velocidad crítica.

Por otro lado, las rampas de enfriamiento (70, 100 y 170°C/h) fueron seleccionadas de modo que permitiesen obtener microestructuras ferrítico-martensíticas y que además coincidieran con velocidades de enfriamiento empleadas en los trabajos previos mencionados.

En la Tabla 2 se muestran las denominaciones empleadas para identificar a las probetas correspondientes a cada ensayo según su velocidad de calentamiento y enfriamiento.

		Rampa de enfriamiento (°C/h)		
		170	100	70
Rampa de calentamiento (°C/s)	1	C1E170	C1E100	C1E70
	50	C50E170	C50E100	C50E70
	100	C100E170	C100E100	C100E70

Tabla 4 Nomenclatura adoptada para la descripción de las probetas en base a los programas térmicos de ensayos de enfriamiento continuo.

Todas las probetas fueron estudiadas por dilatometría y microscopía óptica.

Las probetas sometidas a los tratamientos térmicos C1E170, C1E70, C100E170 y C100E70, fueron seleccionadas para ser caracterizadas en detalle, adicionando análisis mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer.

4.3 Ejecución de ciclos térmicos

Los ciclos térmicos fueron realizados en un dilatómetro Bähr DIL 805 A, que posee capacidad de calentamiento y enfriamiento rápido. A continuación se detallan la preparación de las probetas y los procedimientos empleados en el desarrollo de las experiencias.

4.3.1 Probetas

Las probetas de dilatometría consisten en cilindros macizos de 4 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Las mismas fueron obtenidas a partir del mecanizado de un tubo de acero P91 y luego sometidas a un lavado en ultrasonido con etanol comercial (98%) durante ~30 minutos. Toda manipulación de las probetas posterior a este procedimiento de limpieza fue realizada mediante el uso de guantes.

4.3.2 Procedimiento

Previo a ser iniciado el ensayo, se suelda a la probeta una termocupla tipo S (Pt/Pt10%Rh) a fin de monitorear la evolución del programa térmico.

El proceso de unión se realiza por soldadura de punto empleando un electrodo de cobre y argón como gas de protección, en un dispositivo provisto por el fabricante del dilatómetro. Los terminales de la termocupla se sueldan sobre uno de los lados del cilindro dentro del tercio

medio de la probeta. El posicionamiento de los terminales se realiza buscando la menor distancia posible entre ellos que no suponga riesgo de cortocircuito.

La probeta se posiciona entre las varillas de vidrio de sílice del dilatómetro y luego se desplaza hacia el centro de la inductancia.

En todos los ensayos realizados -a excepción de los ensayos preliminares descritos en (4.2.1)- se evacuó previamente la cámara de vacío hasta alcanzar una presión menor o igual a $2,5 \times 10^{-5}$ mbar.

4.4 Caracterización

4.4.1 Microscopía óptica (MO) y Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizaron observaciones en el microscopio óptico sobre todas las probetas ensayadas por dilatometría; las observaciones de microscopía electrónica de barrido se efectuaron sólo en aquellas probetas sometidas a los ensayos C1E170, C1E70, C100E170 y C100E70. En todos los casos se estudió únicamente el plano axial medio de cada cilindro, expuesto por desbaste de un hemcilindro.

4.4.1.1 Preparación metalográfica

Para facilitar la manipulación durante el pulido, las probetas de dilatometría se incluyeron en resina conductora, colocando el cilindro en posición horizontal con respecto al plano de pulido. De esta forma se sometieron a etapas de desbaste grueso, desbaste fino, pulido y ataque químico.

Durante el desbaste grueso, realizado en forma manual con papel abrasivo de carburo de silicio de mallado 80, se redujo el diámetro de las probetas en $\sim 1,5$ mm respecto a los 4 mm originales.

Seguidamente, cada probeta se sometió a un desbaste fino empleando papeles abrasivos de mallados 220, 320, 400 y 600 en forma sucesiva. Al cambiar de papel se tomó la precaución de rotar en 90° la muestra, para asegurar la eliminación de todas las rayas producidas por el papel anterior.

El pulido a espejo se realizó empleando paños cargados con pasta de diamante de $6\mu\text{m}$ y $1\mu\text{m}$.

Por último, con el fin de revelar la microestructura, las probetas fueron atacadas con solución Villela (100 ml de etanol, 5 ml de HCl y 1g de ácido pícrico) durante 37 segundos.

En el caso de las probetas sometidas a ensayos isotérmicos se realizaron ataques con Nital 4 (100 ml de etanol, 4 ml de ácido nítrico). En este caso el tiempo de ataque varía entre 2 y 6 minutos y se da por terminado una vez que se opaca la superficie de la probeta.

4.4.1.2 Observación por MO (Microscopía óptica)

Se observó la microestructura de las probetas en un microscopio óptico Olympus BX 60 M que permite magnificaciones según norma ASTM de 50x, 100x, 200x y 500x. Se tomaron micrografías de zonas seleccionadas utilizando una cámara CCD.

4.4.1.3 Observación por FEG-SEM (MEB con cañón de efecto de emisión de campo)

Se realizaron las observaciones por FEG-SEM en un equipo de marca Carl Zeiss NTS, modelo SUPRA 40 perteneciente al Centro de Microscopías Avanzadas de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA).

4.4.1.4 Observaciones por W-SEM (MEB con filamento de Tungsteno)

Se tomaron micrografías de bajo aumento y alta resolución de las zonas más representativas de cada probeta. Esto se realizó con el objeto de estimar la fracción en volumen de las fases ferrítica y martensítica. Las imágenes fueron tomadas con un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200 perteneciente a la Gerencia Materiales del CAC (CNEA).

4.4.2 Difracción de Rayos X (DRX)

4.4.2.1 Preparación de las probetas

Para el análisis por DRX las probetas fueron desincluidas; para ello se sujetaron con una morsa y se cortó la inclusión con una sierra de mano evitando dañar la superficie de la muestra en cada caso. Esto fue necesario debido a que el grafito de la resina conductora genera un fondo indeseado en el espectro de DRX.

Luego, cada probeta fue desbastada con papeles de mallado 600, generando rayas paralelas hasta eliminar la capa de ataque y posibles marcas que pudieran haber quedado de la etapa de desinclusión. También se realizó un desbaste sucesivo con papeles de granulometrías 1000, 1500, 2000 y 2500. A fin de reducir la capa deformada, este proceso se llevó a cabo para cada granulometría diferente, doblando el tiempo total empleado en borrar el rayado del papel anterior.

Más tarde las muestras fueron pulidas con un paño embebido en pasta de diamante de 1 μm en forma manual y luego fueron sometidas a un pulido electrolítico utilizando una solución de butil cellosolve-10% ácido perclórico (HClO_4).

El pulido electrolítico fue realizado conectando la muestra al cátodo de una fuente de tensión continua y sumergiéndola en el electrolito. La probeta se sujetó con una pinza conectada a su vez al cátodo de la fuente por un electrodo con adaptador de tipo cocodrilo. Luego, se sumergió un segundo electrodo en la solución (ánodo) y se aplicó al sistema una tensión de ~ 35 V durante 1'30". Durante el pulido, la muestra se mantuvo constantemente en movimiento y a una distancia no menor a 3 cm del ánodo, a fin de lograr un pulido uniforme. Una vez terminado el pulido se logró un suave revelado de la microestructura.

4.4.2.2 Procedimiento

Los ensayos de DRX fueron realizados en un difractor Panalytical Empyrean, propiedad de la Gerencia de Área de Investigación y Aplicaciones No Nucleares (GAIyANN) de la CNEA.

El equipo posee una fuente de RX con radiación CuK_α ($K_{\alpha 1} = 1,5406\text{\AA}$ y $K_{\alpha 2} = 1,5443\text{\AA}$) y un detector de área ultrarrápido Pixcel. La geometría empleada fue la de Bragg-Brentano.

Debido a las limitaciones que imponen tanto el tiempo otorgado para la realización del presente trabajo como la disponibilidad de equipos, se decidió analizar únicamente los picos significativos de cada difractograma. El espectro completo fue estudiado en trabajos previos [22].

En la Tabla 5 se muestran las regiones angulares seleccionadas. Las mediciones se llevaron a cabo con un paso de $0,026^\circ$ en 2θ . Para cada pico se empleó un tiempo de medición por paso distinto, que fue estimado en cada caso según la intensidad del mismo.

N	Ángulos	Tiempo por paso	Detalle
1	[40°-48°]	100 s	Austenita [111] Ferrita [110] Martensita [110] [101]
3	[62°-68°]	300 s	Ferrita [200] Martensita [200] [002]
4	[79°-85°]	500 s	Ferrita [211] Martensita [211] [112]
5	[112°-121°]	500 s	Ferrita [310] Martensita [310] [103] [301]

Tabla 5: Intervalos de ángulos analizados mediante DRX y tiempo por paso.

4.4.3 Espectroscopía Mössbauer

4.4.3.1 Obtención de probetas

En estudios previos realizados en el grupo de investigación en el cual se desarrolló el presente trabajo [22][19], se han empleado distintos procedimientos para obtener muestras aptas para espectroscopía Mössbauer.

La reducción de la muestra a polvo, si bien resultó ser una práctica sencilla que permitió obtener espectros con una buena relación señal/ruido, no es la más adecuada en este caso. La deformación infringida sobre el material durante la reducción a polvo induce la transformación de la austenita a martensita [22][31], perdiéndose de este modo información sobre la fracción retenida de dicha fase.

En vista de esto, las probetas para espectroscopía Mössbauer fueron obtenidas a partir del desbaste de las probetas de dilatometría, de manera tal de producir una lámina delgada aproximadamente coincidente con el plano medio del cilindro en cada caso.

Como el acero en estudio está compuesto por elementos de masa variable, para realizar el cálculo de espesor se adoptó el criterio de tomar un promedio entre las Ecs. 9 y 10 (3.5.5), para elementos pesados y livianos respectivamente. Se calculó el coeficiente másico de absorción electrónica del material utilizando la Ec.11, los datos presentados en la Tabla 3 para la composición de la muestra (4.1) y los coeficientes de absorción másicos tabulados en la literatura [30]:

$$\mu_e = 62,0766 \text{ cm}^2/\text{g}.$$

Considerando la densidad del acero $\rho = 7,874 \text{ g/cm}^3$ y aplicando las Ecs. 9 y 10 se obtiene:

$$20,5 \text{ }\mu\text{m} \leq t \leq 40,1 \text{ }\mu\text{m}.$$

Sin embargo, alcanzar este rango de espesores no es trivial desde el punto de vista práctico; en primera instancia por el tamaño de las probetas -4 x 10 mm- y además por la posibilidad de ocasionarle deformación a las mismas durante el proceso de adelgazamiento. Por este motivo se decidió trabajar con probetas con espesores de entre 70 y 100 μm verificando previamente que la relación señal-fondo de los espectros fuese apropiada para el posterior ajuste de los mismos.

Para el procedimiento de adelgazamiento, las probetas se sujetaron con un soporte acrílico exponiendo uno de sus lados y luego se desbastaron con papel abrasivo de mallado 320 hasta lograr una reducción adecuada (aproximadamente 1 mm) en uno de sus lados. Seguidamente, empleando un dispositivo similar a un tornillón, especialmente diseñado y construido para este propósito, se desbastaron las probetas con papeles abrasivos de malla 320 y 400 hasta alcanzar el espesor deseado.

4.4.3.2 Procedimiento

Los ensayos fueron realizados en un espectrómetro Mössbauer en geometría de transmisión con una fuente de ^{57}Co difundida en una matriz cúbica de Rh. Los barridos de velocidad se realizaron en un rango de entre -11 y 11 mm/s con aceleración constante. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

Capítulo 5: Resultados

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la realización de este trabajo.

5.1 Ensayos preliminares

Se exponen a continuación los resultados obtenidos a partir de la caracterización de probetas sometidas a los tratamientos térmicos preliminares descritos en (4.2.1).

5.1.1 Dilatometría

En la Figura 21 se muestra la curva dilatométrica de la probeta sometida a los tratamientos térmicos 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

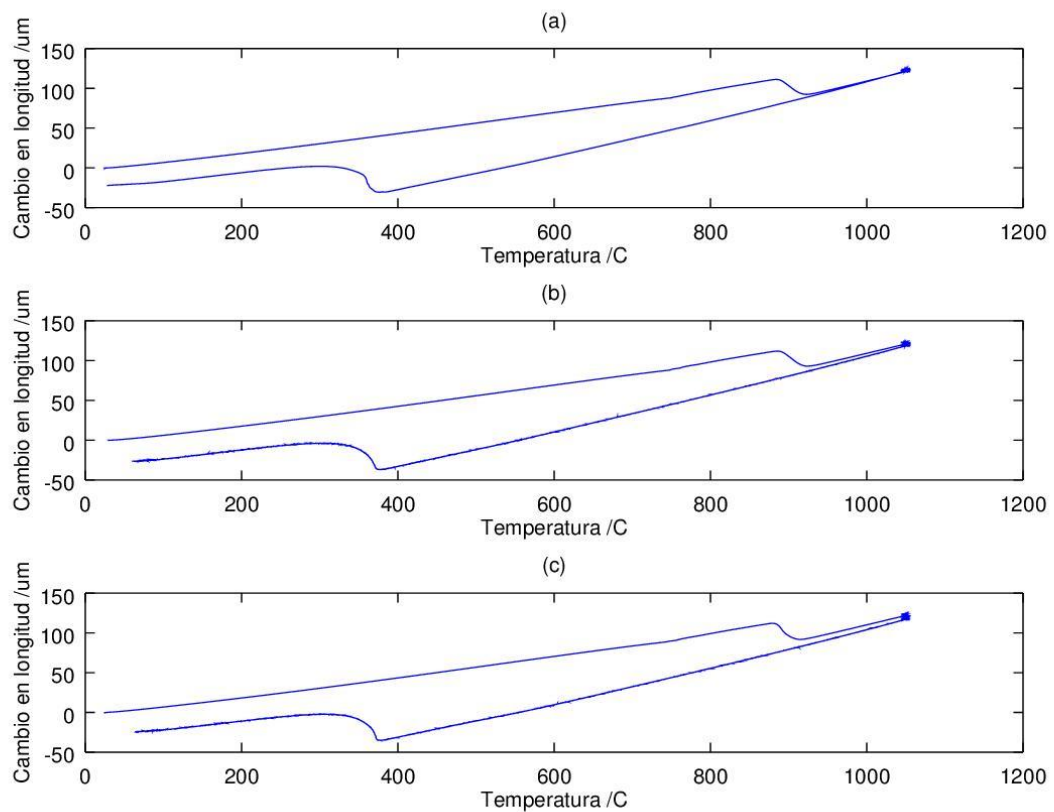


Figura 21: Curvas dilatométricas de las probetas sometidas a los ensayos preliminares (a) 1, (b) 2 y (c) 3.

5.1.2 Microscopía óptica

En la Figura 22 se muestran micrografías tomadas del borde de las probetas sometidas a los tratamientos 1 (a), 2 (b) y 3 (c), respectivamente.

Se observa en los tres casos una estructura completamente martensítica en listones en el centro de la probeta y granos ferríticos aislados en los bordes de la misma. Estos granos de ferrita son el producto de la descarburación sufrida por las probetas durante los distintos ciclos térmicos.

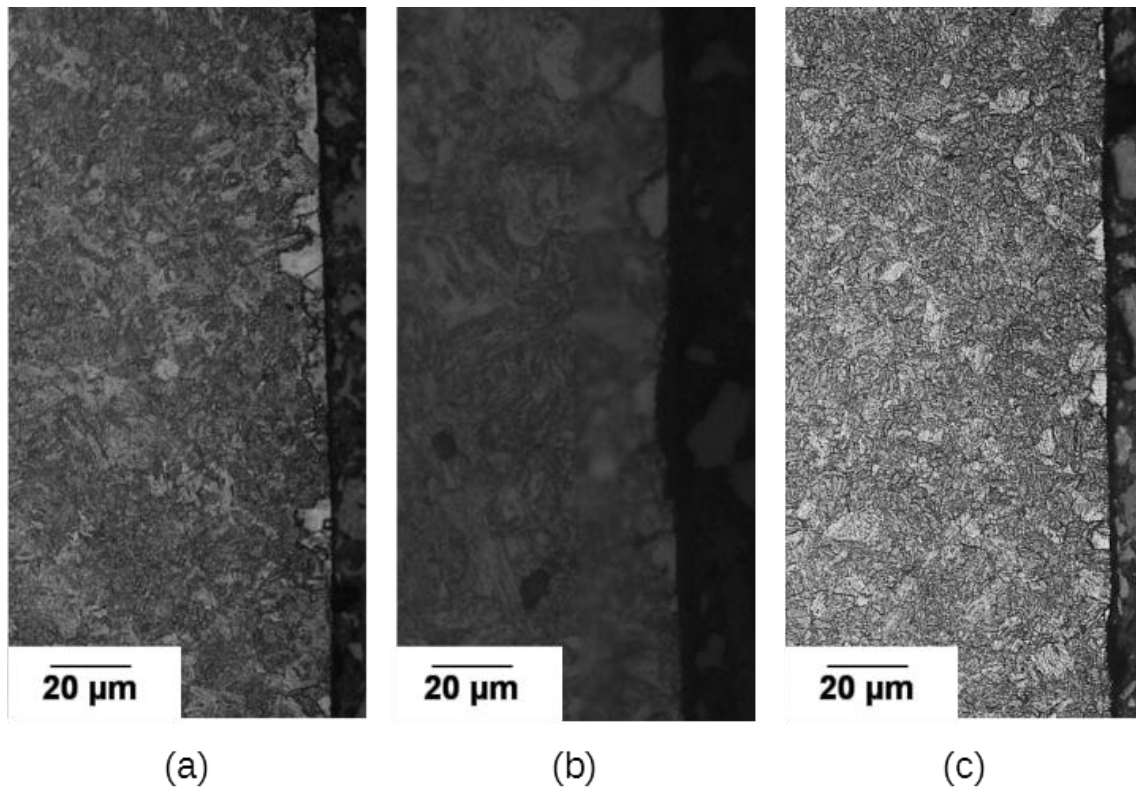


Figura 22: Micrografías de probetas sometidas a los ensayos (a)1, (b)2 y (c)3.

5.2 Transformaciones isotérmicas

Se exponen a continuación los resultados obtenidos a partir de la caracterización de probetas sujetas a los tratamientos con transformaciones isotérmicas descritos en (4.2.2).

5.2.1 Dilatometría

En la Figura 23 se grafican los resultados obtenidos a partir de ensayos de dilatometría. Las fracciones transformadas se estudiaron empleando la regla de la palanca y las curvas fueron normalizadas en el eje temporal. Esto consistió en trasladar las curvas en el tiempo, de modo que el tiempo 0 coincidiese con el instante en que finaliza el tiempo de incubación de la transformación.

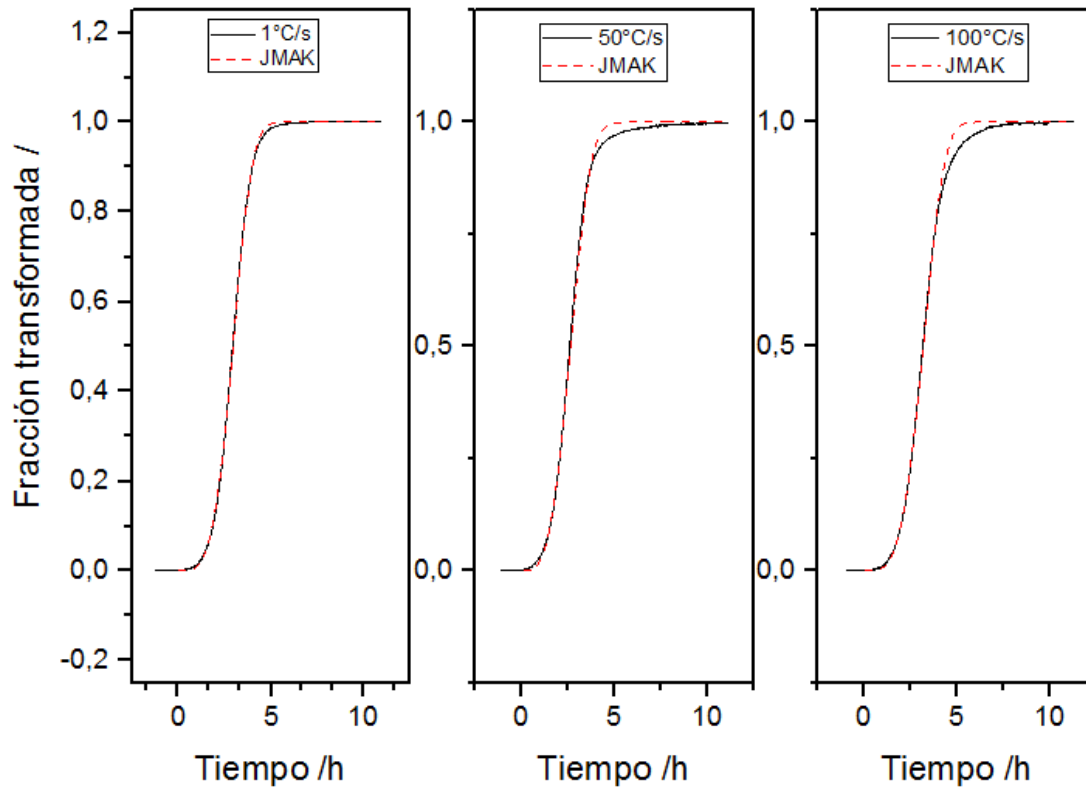


Figura 23: Fracción transformada en función del tiempo para las transformaciones isotérmicas.

Se ajustaron las curvas experimentales a la ecuación de JMAK [6] empleando el algoritmo de Levenberg-Marquardt [32] en OriginLab [33]. Las probetas calentadas a 50 y 100°C/s presentaron un leve apartamiento del comportamiento sigmoideo.

5.2.2 Microscopía óptica

En las Figuras 24, 25 y 26 se muestran micrografías de probetas calentadas a 1, 50 y 100°C/s respectivamente. En los tres casos se tomaron 8 micrografías a 50x de distintas zonas de la probeta. Las imágenes fueron empalmadas empleando el programa de procesamiento de imágenes GIMP [34].

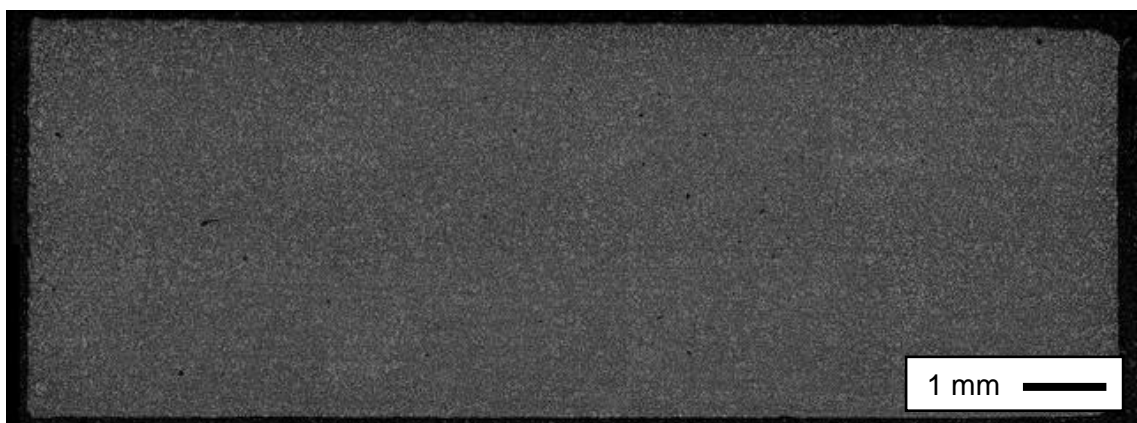


Figura 24: Probeta calentada a 1°C/s. La probeta fue atacada con Nital 4 (50x).

No se observa en la Figura 24 crecimiento anormal de grano.

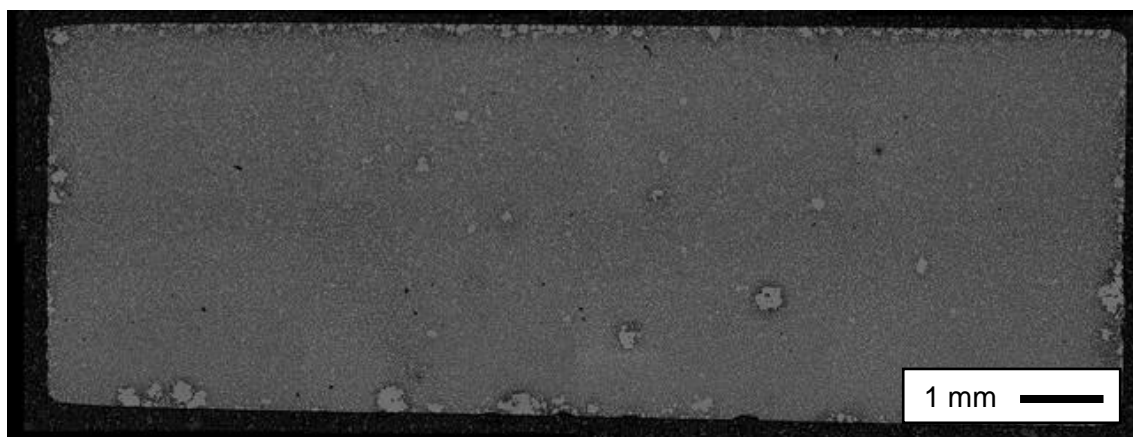


Figura 25: Probeta calentada a 50°C/s. La probeta fue atacada con Nital 4 (50x).

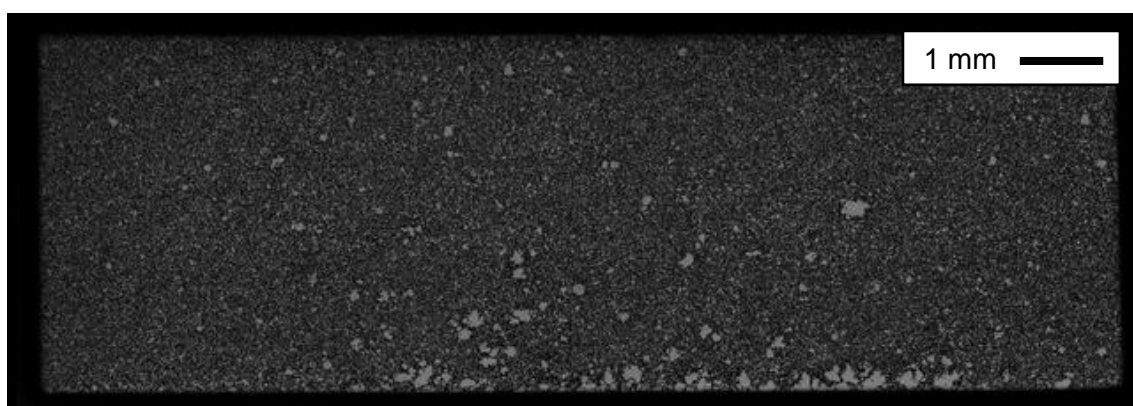


Figura 26: Probeta calentada a 100°C/s. La probeta fue atacada con Nital 4 (50x).

En las Figuras 25 y 26 se observan zonas afectadas por crecimiento anormal de grano.

5.3 Transformaciones anisotérmicas

Se exponen a continuación los resultados obtenidos a partir de la caracterización de probetas sometidas a los tratamientos con transformaciones anisotérmicas descritos en (4.2.3).

5.3.1 Dilatometría

Si bien se realizaron 9 tratamientos térmicos en la serie de ensayos anisotérmicos, presentamos únicamente el análisis de las curvas de dilatometría de los casos más representativos. Las temperaturas de transformación obtenidas del análisis de todos los ensayos se presentan en la sección (5.3.1.5).

5.3.1.1 C1E170

En la Figura 27 (a) se muestra la curva de dilatometría obtenida al someter la probeta al programa térmico C1E170.

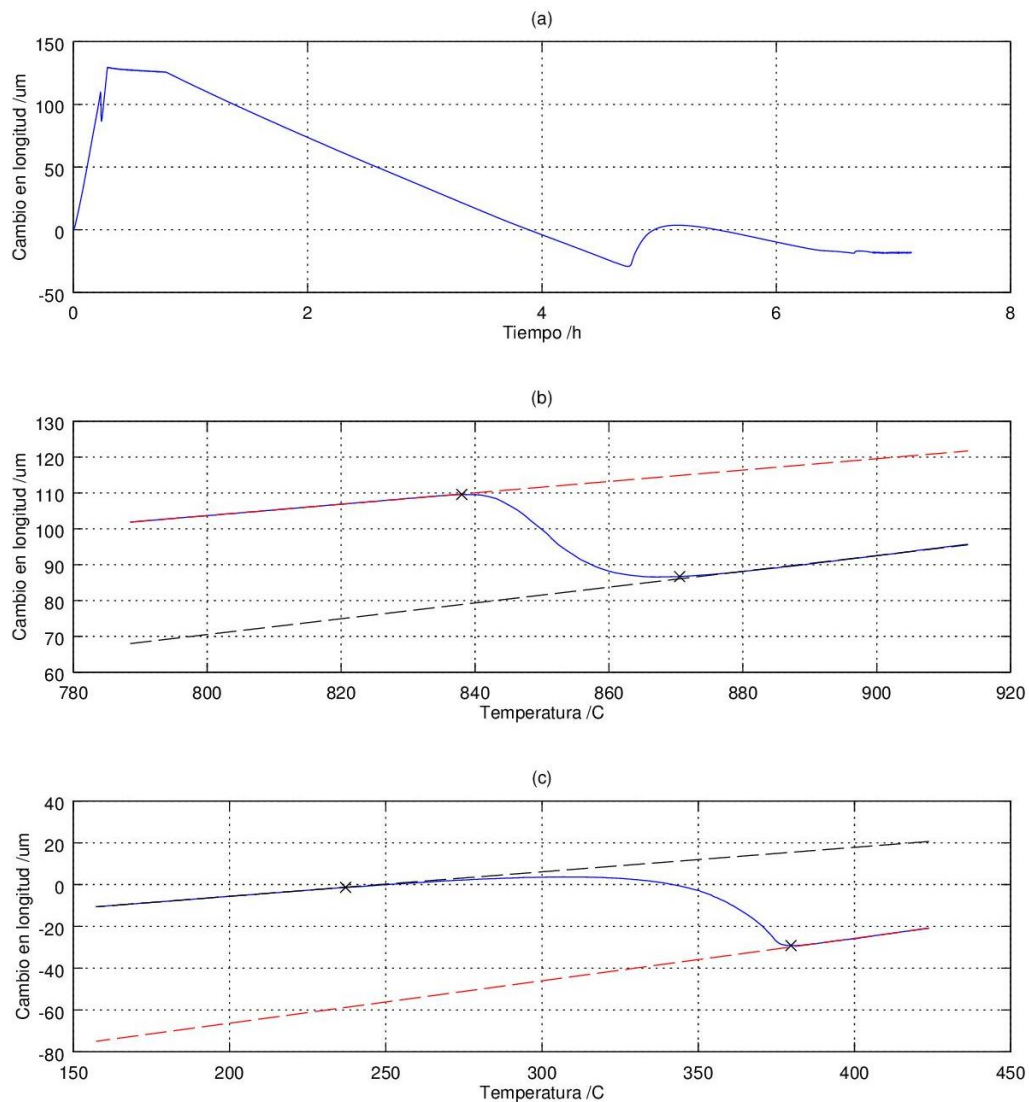


Figura 27: Curva de dilatometría correspondiente a la probeta sometida al tratamiento térmico C1E170.

Durante la secuencia de calentamiento, la probeta experimenta una transformación de fase en que la martensita revenida transforma a austenita. A partir del análisis de la curva - Figura 27 (b)- se determinaron las temperaturas de inicio y fin de la transformación: $A_{c1} = 838^{\circ}\text{C}$ y $A_{c3} = 871^{\circ}\text{C}$.

Durante el enfriamiento continuo no se observan indicios de una transformación asistida por difusión en la curva dilatométrica. En cambio, el grueso de la fase madre (austenita) transforma a martensita. Las temperaturas de inicio y fin de la transformación fueron estimadas a partir del análisis de la Figura 2 (c): $M_s = 380^{\circ}\text{C}$ y $M_f^* = 237^{\circ}\text{C}$.

5.3.1.2 C1E70

En la Figura 28 (a) se muestra la curva dilatométrica de la probeta sujeta al programa térmico C1E70. Por otra parte, en la Figura 28 (b), se muestra un detalle de la transformación de martensita revenida a austenita. Las temperaturas de inicio y fin de la transformación calculadas fueron $A_{c1} = 841^{\circ}\text{C}$ y $A_{c3} = 874^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

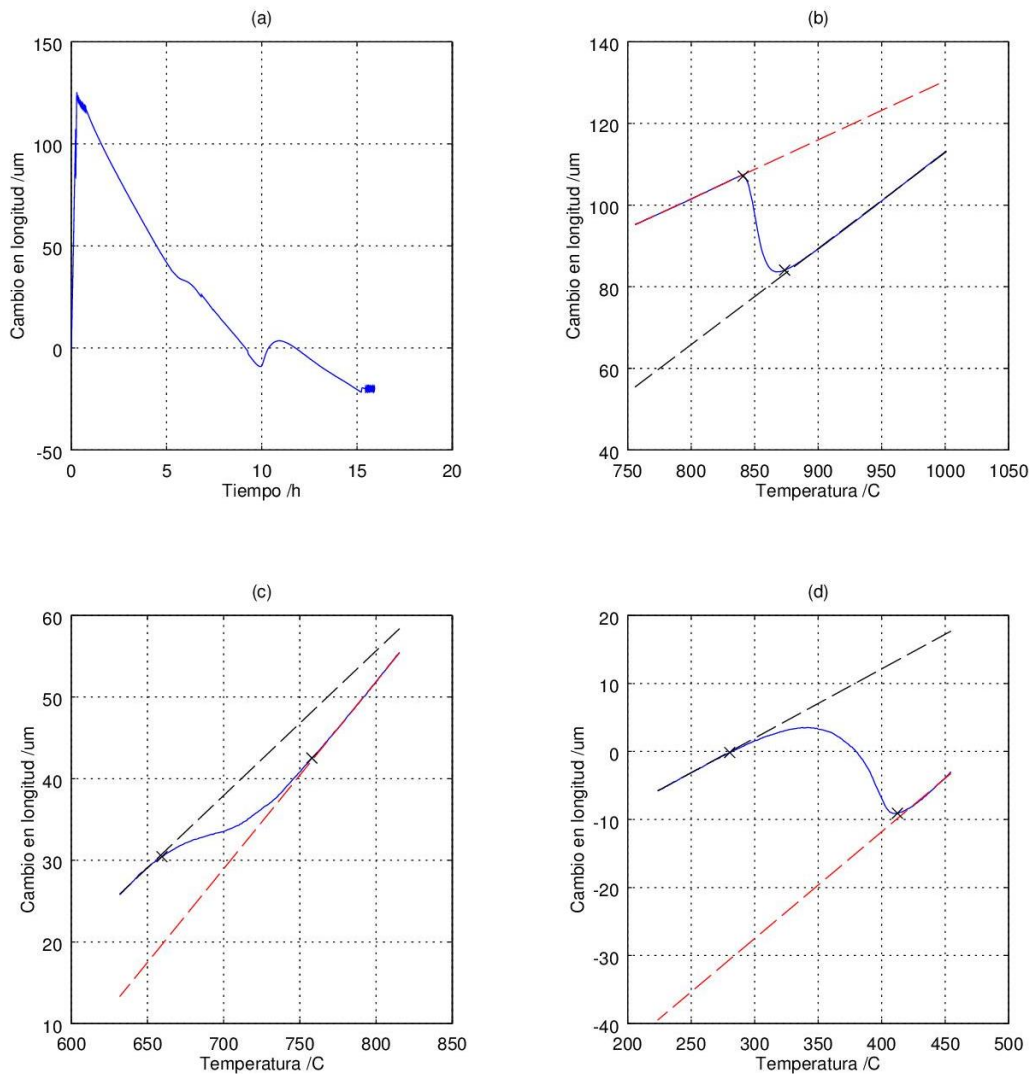


Figura 28: Curva de dilatometría correspondiente a la probeta sometida al tratamiento térmico C1E70.

La probeta experimenta durante el enfriamiento una transformación a ferrita más carburos - Figura 28 (c)-. Las temperaturas de inicio y fin de dicha transformación fueron estimadas como $A_{r3} = 758^{\circ}\text{C}$ y $A_{r1} = 660^{\circ}\text{C}$.

Por último, la transformación a martensita -Figura 28 (d)- se inicia a $M_s = 412^{\circ}\text{C}$ y finaliza a $M_f^* = 280^{\circ}\text{C}$.

5.3.1.3 C100E170

En la Figura 29 (a) se muestra la curva dilatométrica correspondiente al tratamiento térmico C100E170.

La transformación de martensita revenida a austenita, detallada en la Figura 29 (b), se inicia a $A_{c1} = 882^{\circ}\text{C}$ y finaliza a $A_{c3} = 929^{\circ}\text{C}$.

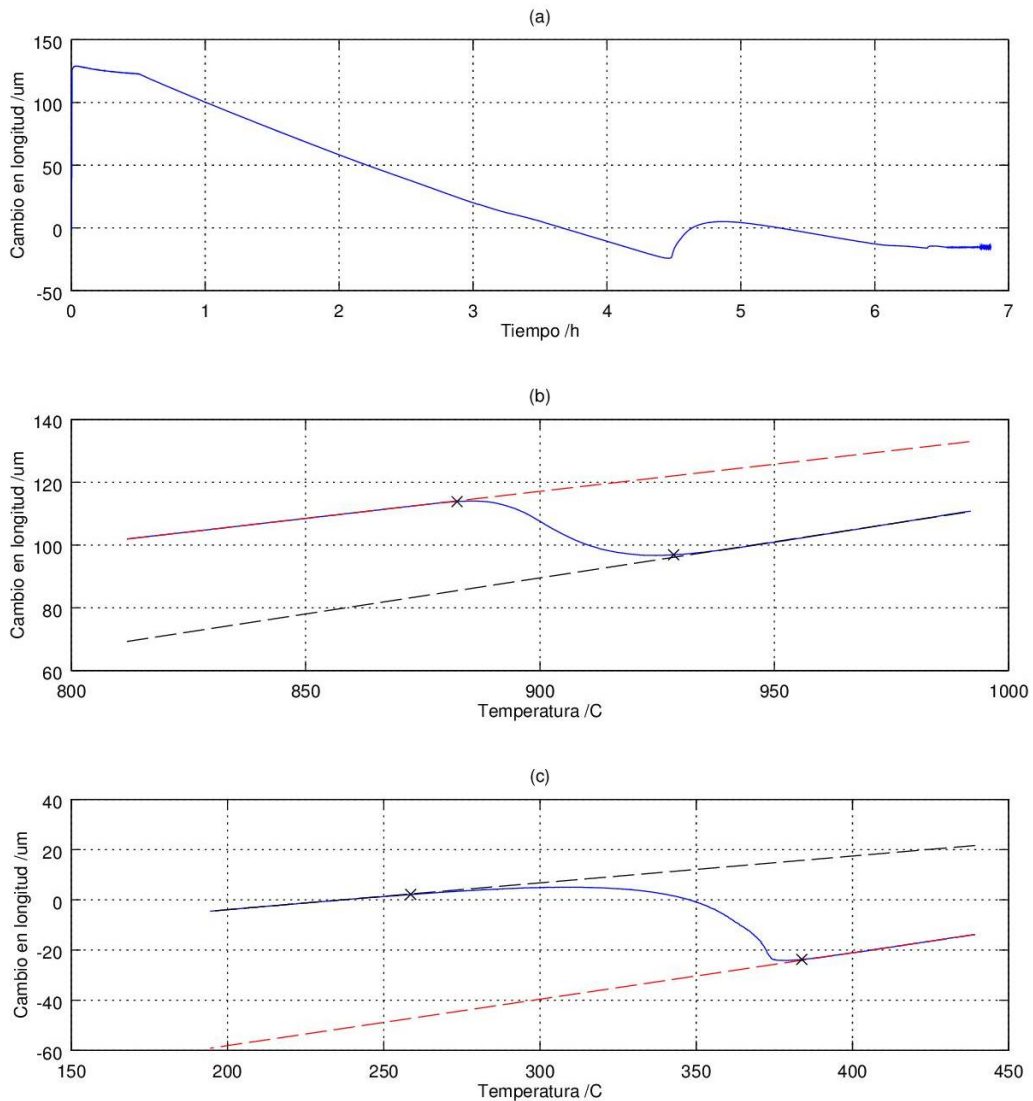


Figura 29: Curva de dilatometría correspondiente a la probeta sometida al tratamiento térmico C100E170.

Se observa en la Figura 29 (a) un leve cambio de pendiente en la rampa de enfriamiento, previo a la transformación a martensita. Esto podría evidenciar el inicio de una transformación a ferrita. Sin embargo, el cambio de pendiente es demasiado pequeño como para permitir un análisis adecuado de temperaturas de transformación.

La transformación a martensita -Figura 29 (c)- se inicia a $M_s = 384^\circ\text{C}$ y finaliza a $M_f^* = 259^\circ\text{C}$.

5.3.1.4 C100E70

En la Figura 30 (a) se muestra la curva de dilatometría correspondiente a la probeta tratada con el programa térmico C100E70.

La transformación a la austenita -Figura 30 (b)- se inicia a $A_{c1} = 891^\circ\text{C}$ y finaliza a $A_{c3} = 938^\circ\text{C}$.

Las temperaturas de inicio y fin de la transformación a ferrita más carburos son estimadas como $A_{f3} = 747^\circ\text{C}$ y $A_{f1} = 647^\circ\text{C}$, respectivamente.

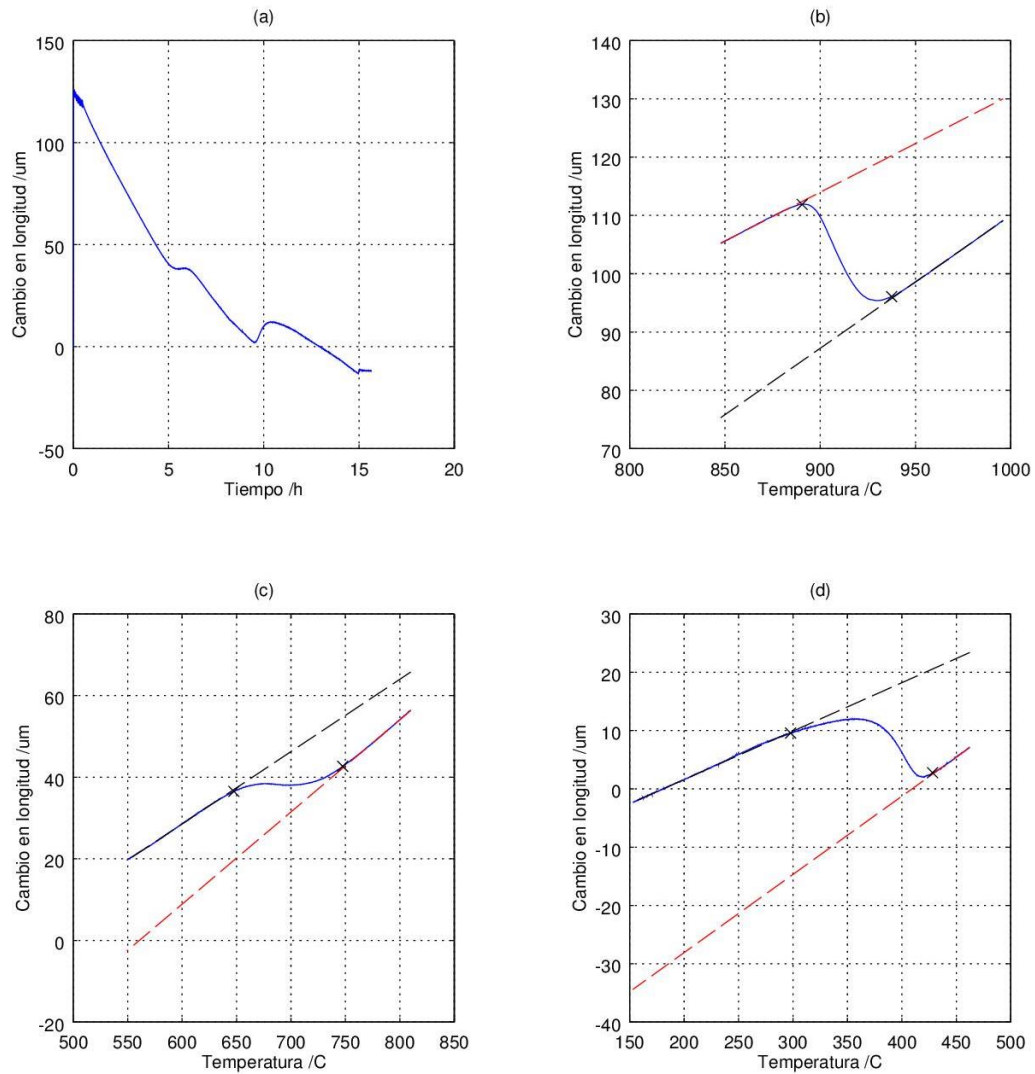


Figura 30: Curva de dilatometría correspondiente a la probeta sometida al tratamiento térmico C100E70.

Por último, la transformación martensítica -Figura 30 (d)- se inicia a $M_s = 428^\circ\text{C}$ y finaliza a $M_f^* = 298^\circ\text{C}$.

5.3.1.5 Temperaturas características

En las Tablas 6, 7 y 8 se muestran los resultados del análisis de las curvas de dilatometría.

1°C/s			50°C/s			100°C/s		
Ensayo	A_{c1}	A_{c3}	Ensayo	A_{c1}	A_{c3}	Ensayo	A_{c1}	A_{c3}
C1E170	838	871	C50E170	883	926	C100E170	882	929
C1E100	837	867	C50E100	881	924	C100E100	880	932
C1E70	841	874	C50E70	880	924	C100E70	891	938
Promedio	839	871	Promedio	881	925	Promedio	884	933

Tabla 6: Variación de las temperaturas A_{c1} y A_{c3} en función de la velocidad de calentamiento.

A_{r3}/A_{r1}		Rampa de enfriamiento (°C/h)		
		170	100	70
Rampa de calentamiento (°C/s)	1	-/-	773/542°C*	758/660°C
	50	-/-	754/657°C	746/633°C
	100	-/-	745/654°C	747/647°C

Tabla 7: Variación de las temperaturas A_{r1} y A_{r3} en función de las velocidades de calentamiento y enfriamiento.
*Valores estimativos.

M_s		Rampa de enfriamiento (°C/h)		
		170	100	70
Rampa de calentamiento (°C/s)	1	380	386	412
	50	378	394	426
	100	384	389	428

Tabla 8: Variación de la temperatura M_s en función de las velocidades de calentamiento y enfriamiento.

5.3.2 Microscopía óptica

A continuación se expone el análisis elaborado a partir de las observaciones de microscopía óptica correspondientes a la serie de ensayos anisotérmicos (4.2.2).

5.3.2.1 C1E170

En la Figura 31 se muestran dos micrografías tomadas con distintos aumentos de la probeta sometida al tratamiento térmico C1E170.

Se observa una microestructura casi completamente martensítica con una baja fracción de nódulos de ferrita. Debido tanto al tamaño como a la cantidad de nódulos, la identificación de los mismos sólo puede lograrse a mayores magnificaciones.

La fase martensítica se presenta en forma de listones de longitudes típicas entre 10 y 20 μm , evidenciando el buen control que la adición de aleantes promueve sobre el crecimiento de grano austenítico. Los nódulos ferríticos, por otro lado, se presentan como granos equiaxiados con tamaños del orden de los 10 μm .

La forma de los nódulos ferríticos sugiere que la nucleación podría ocurrir en puntos triples.

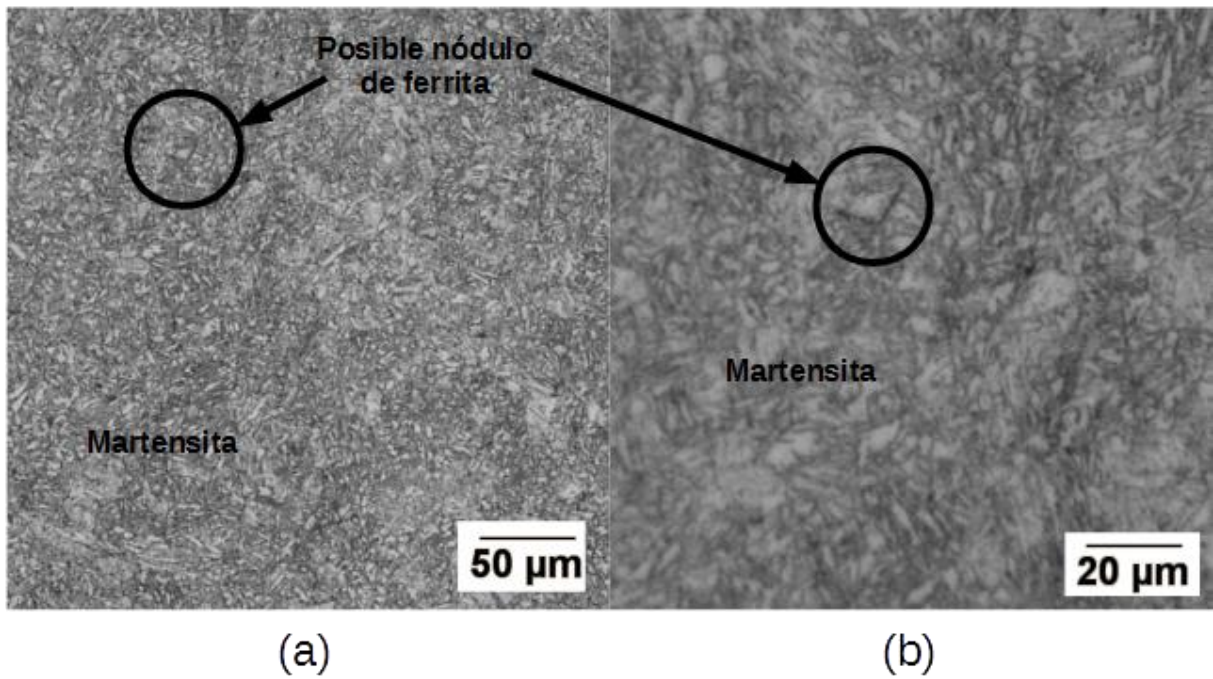


Figura 31: Micrografías tomadas a (a) 200x y (b) 500x correspondientes a la probeta sometida al tratamiento térmico C1E170.

5.3.2.2 C1E70

En la Figura 32 se muestran dos micrografías tomadas con distintos aumentos de la probeta sometida al tratamiento térmico C1E70.

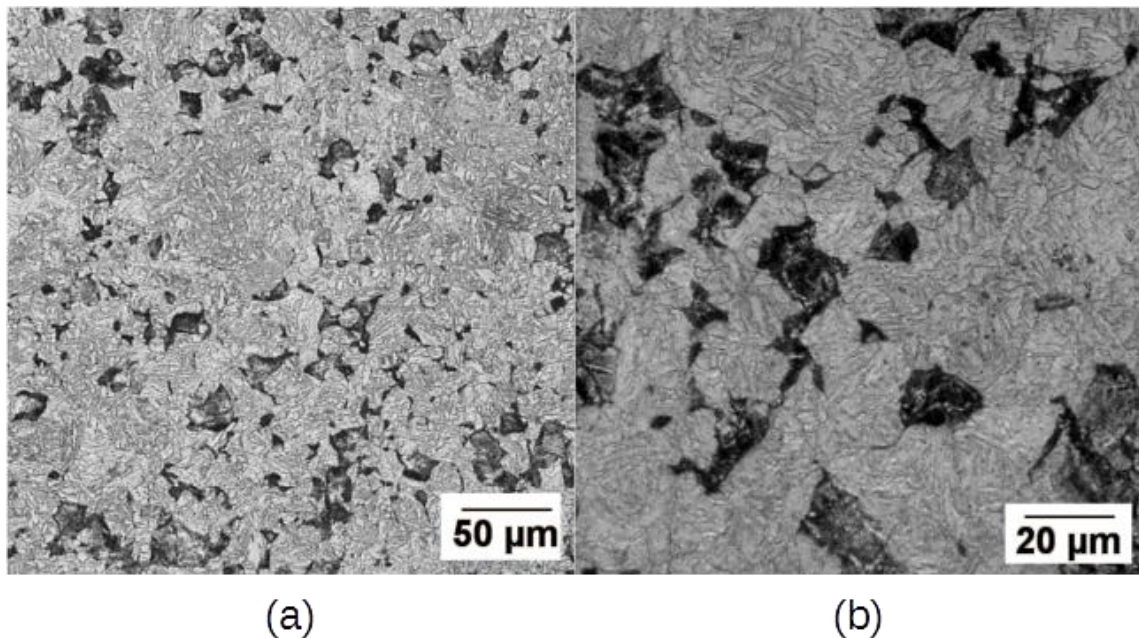


Figura 32: Micrografías tomadas a (a) 200x y (b) 500x correspondientes a la probeta sometida al tratamiento térmico C1E70.

Se observa una microestructura mayoritariamente martensítica con una elevada fracción de nódulos de ferrita. Esto es consistente con la baja velocidad de enfriamiento.

5.3.2.3 C100E170

En la Figura 33 se muestran dos micrografías tomadas con distintos aumentos de la probeta sometida al tratamiento térmico C100E170.

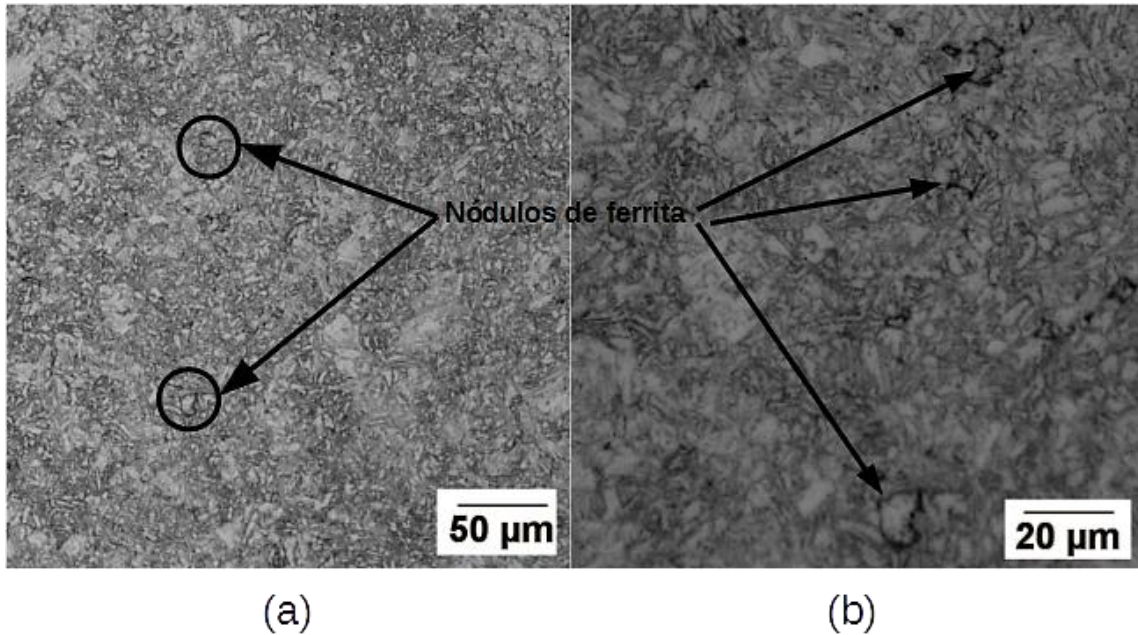


Figura 33: Micrografías tomadas a (a) 200x y (b) 500x correspondientes a la probeta sometida al tratamiento térmico C100E170.

Se observa una microestructura casi completamente martensítica con nódulos de ferrita distribuidos en la matriz.

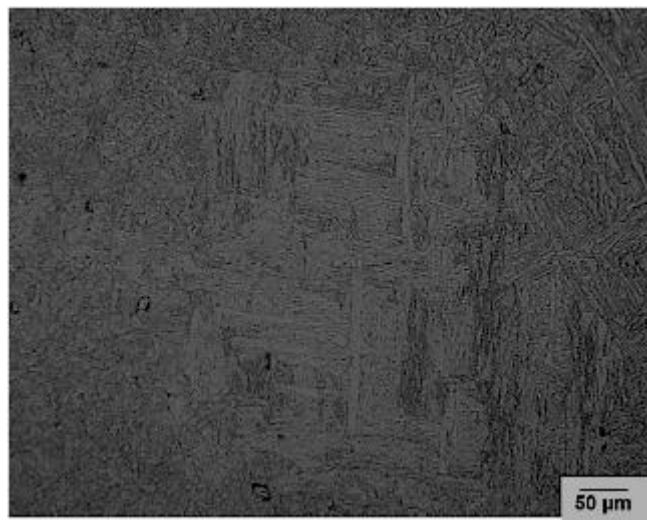


Figura 34: Zona afectada por crecimiento anormal de grano en la probeta sometida al tratamiento térmico C100E170.

En la Figura 34 se muestra una zona afectada por crecimiento anormal de grano.

5.3.2.4 C100E70

En la Figura 35 se muestran dos micrografías tomadas con distintos aumentos de la probeta sometida al tratamiento térmico C100E70.

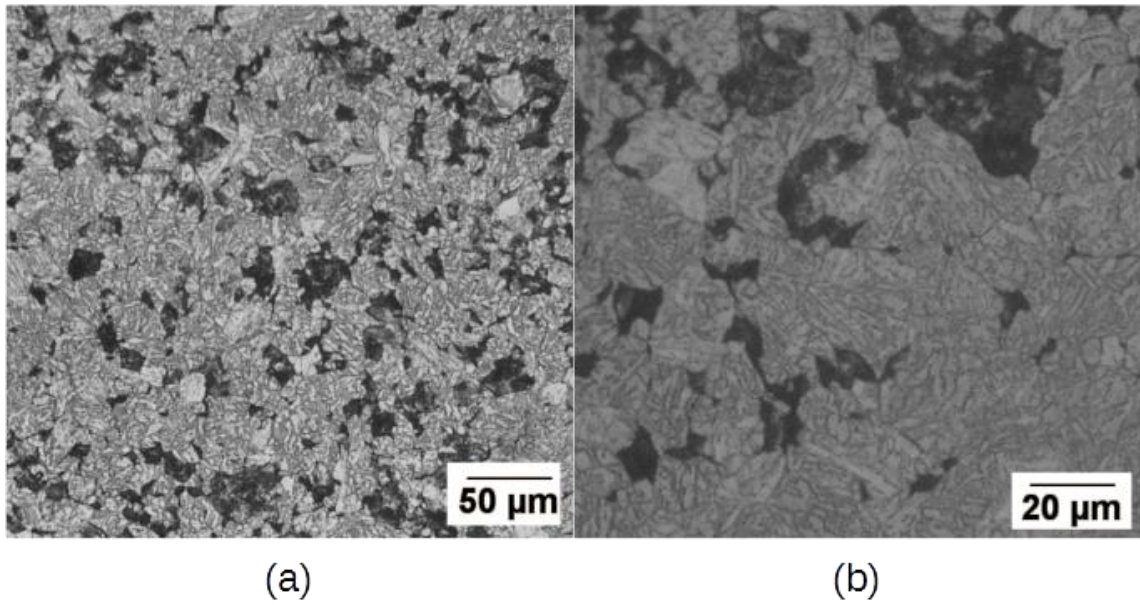


Figura 35: Micrografías tomadas a (a) 200x y (b) 500x correspondientes a la probeta sometida al tratamiento térmico C100E70.

Se observa en este caso una elevada fracción de nódulos de ferrita, comparable incluso a la fracción de fase martensítica.

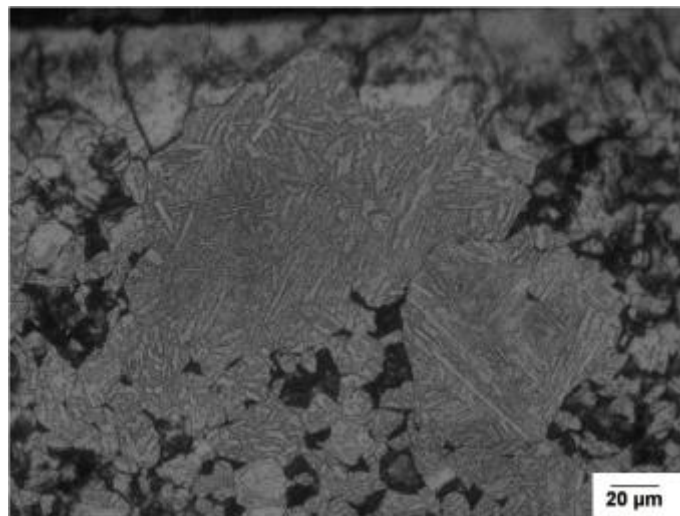


Figura 36: Zona afectada por crecimiento anormal de grano próxima al borde de la probeta sometida al tratamiento térmico C100E70.

En la Figura 36 se muestra una zona cercana al borde de la probeta, afectada por crecimiento anormal de grano.

5.3.3 Microscopía electrónica de barrido

5.3.3.1 FEG-SEM

5.3.3.1.1 C1E170

En la Figura 37 (a) se muestra una micrografía tomada a bajo aumento en una región próxima al centro de la probeta. Para esta magnificación sólo se observa una microestructura martensítica.

La fase martensítica se presenta como paquetes de listones con una abundante cantidad de precipitados que bien pueden deberse a procesos de auto-revenido o ser precipitados que no llegaron a disolverse durante el austenizado.

En las Figuras 37 (b), (c), (e) y (d) se exponen micrografías tomadas a mayores magnificaciones en una zona donde se detectó un nódulo ferrítico. Se observan además en la Figura 37 (b), otros nódulos ferríticos cuyos tamaños y morfologías permiten suponer nucleación en ex-bordes de grano austeníticos y especialmente en puntos triples. Estos nódulos presentan una elevada cantidad de precipitados facetados.

5.3.3.1.2 C1E70

En la Figura 38 (a) se muestra una micrografía tomada en una región próxima al centro de la probeta a bajo aumento. La microestructura presenta una elevada fracción de ferrita en una matriz mayoritariamente martensítica en forma de paquetes de listones.

Se observa una abundante cantidad de precipitados tanto en la fase martensítica como en la ferrítica.

En las Figuras 38 (b) y (c) se exponen micrografías tomadas a mayores magnificaciones de un mismo nódulo ferrítico. Se destaca la presencia de precipitados facetados orientados todos en una misma dirección.

En la Figura 38 (e) se muestra otro nódulo ferrítico que presenta una elevada precipitación de segundas fases con tamaños y morfologías muy diversos. Se distingue la presencia de precipitados facetados. En la Figura 38 (d) se muestra una imagen a mayor aumento de la sección recuadrada en la Figura 38 (e).

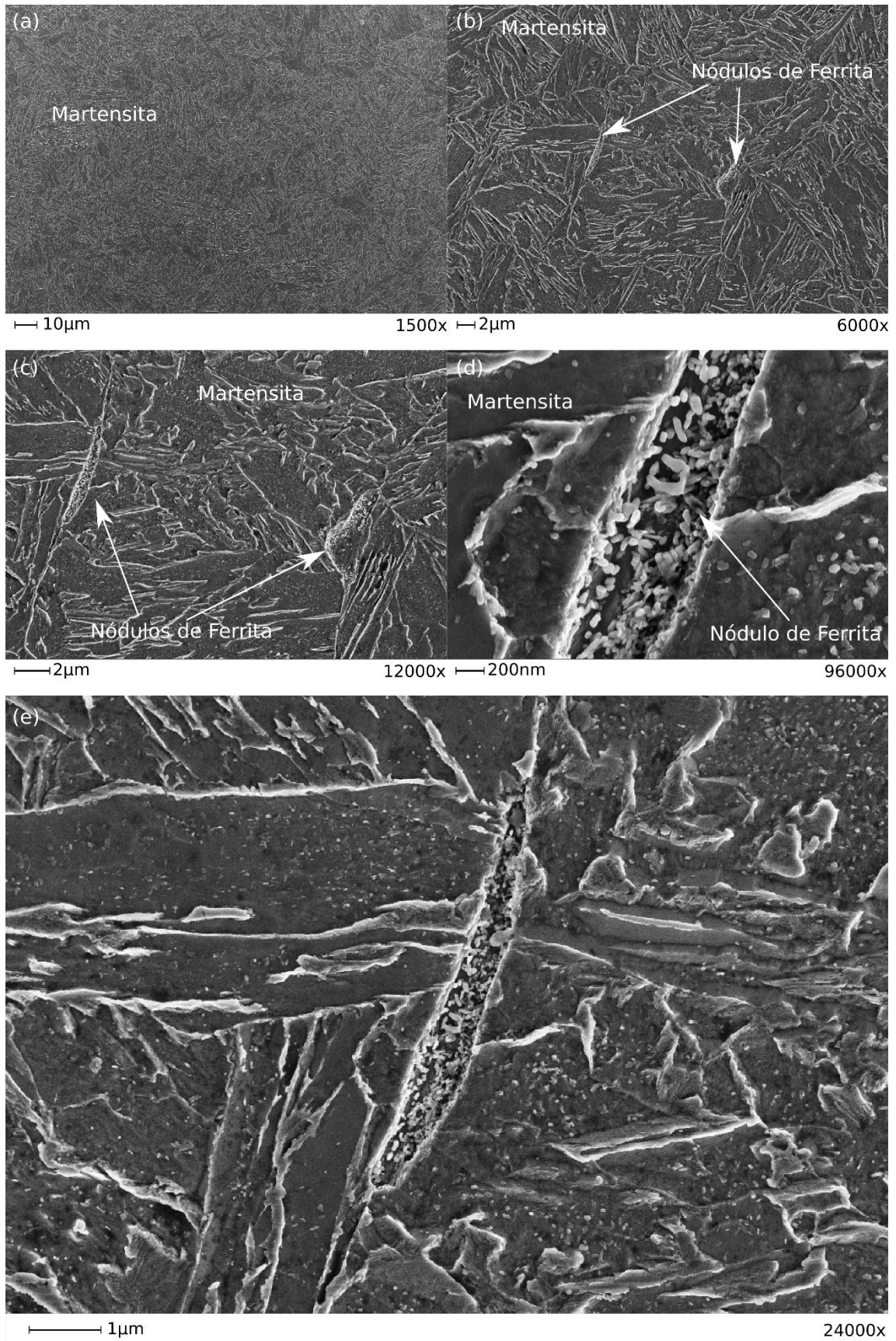


Figura 37: Micrografías tomadas por FEG-SEM de la probeta sujeta al tratamiento C1E170.

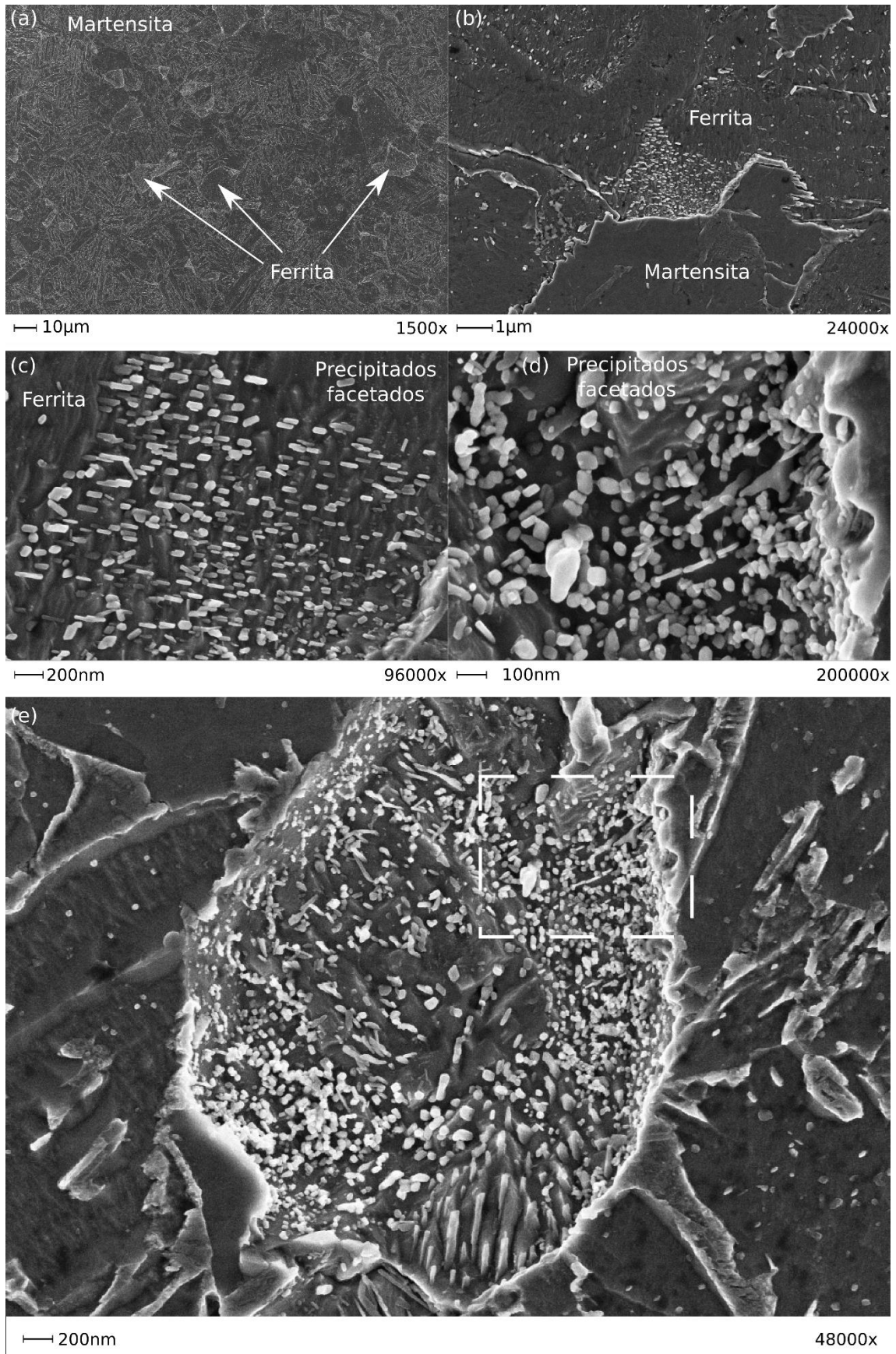


Figura 38: Micrografías tomadas por FEG-SEM de la probeta sujeta al tratamiento C1E70.

5.3.3.1.3 C100E170

La Figura 39 (a) fue tomada en una zona representativa del centro de la probeta. Se observa una microestructura mayoritariamente martensítica, formando paquetes de listones, con una pequeña fracción de nódulos ferríticos. Estos últimos son pequeños y poco frecuentes, pero, a diferencia de lo observado en el caso del tratamiento C1E170, pueden ser identificados a bajo aumento. Esta percepción es consistente con lo observado mediante microscopía óptica.

En la Figura 39 (b) se muestra la microestructura resultante de la transformación en enfriamiento continuo de una zona que fue afectada por crecimiento anormal de grano durante el austenizado. Si bien los ex-bordes de grano austeníticos no pueden ser correctamente identificados, el ex-grano anormal queda evidenciado por la formación de paquetes de listones martensíticos particularmente largos: dichos paquetes tienen longitudes superiores a los 100 μm , mientras que los paquetes de listones en el resto del plano en estudio tienen una longitud de un orden de magnitud menor, con valores típicos de 15 a 20 μm .

En las Figuras 39 (c), (e) y (d) se muestran distintas micrografías de un mismo nódulo de ferrita para magnificaciones crecientes. Nuevamente se señala la abundante cantidad de segundas fases de diversas morfologías y tamaños y se destaca la presencia de precipitados de tipo fibra y facetados.

5.3.3.1.4 C100E70

En la Figura 40 se exponen micrografías correspondientes a la probeta sometida al tratamiento térmico C100E70.

En la Figura 40 (a) se observa una zona representativa del centro de la probeta a bajo aumento. Se aprecia una microestructura mayoritariamente martensítica con una elevada fracción ferrítica. Los nódulos ferríticos logran un excelente contraste con la fase martensítica debido a la cuantiosa precipitación de segundas fases.

Se advierten además en la Figura 40 (b), dos ex-granos anormales de la fase madre próximos a la superficie de la probeta. La microestructura en esa zona se caracteriza por la presencia de nódulos de ferrita en el ex-borde de grano austenítico y paquetes de listones martensíticos de longitudes superiores a los 100 μm en el centro de dicho grano.

En las Figuras 40 (c), (e) y (d) se muestran micrografías tomadas a distintas magnificaciones de un mismo nódulo ferrítico. Se observa una intensa precipitación de segundas fases con distintos tamaños y morfologías, destacándose la presencia de precipitados facetados, precipitados facetados apilados y algunos aglomerados de los mismos producto de una probable coalescencia.

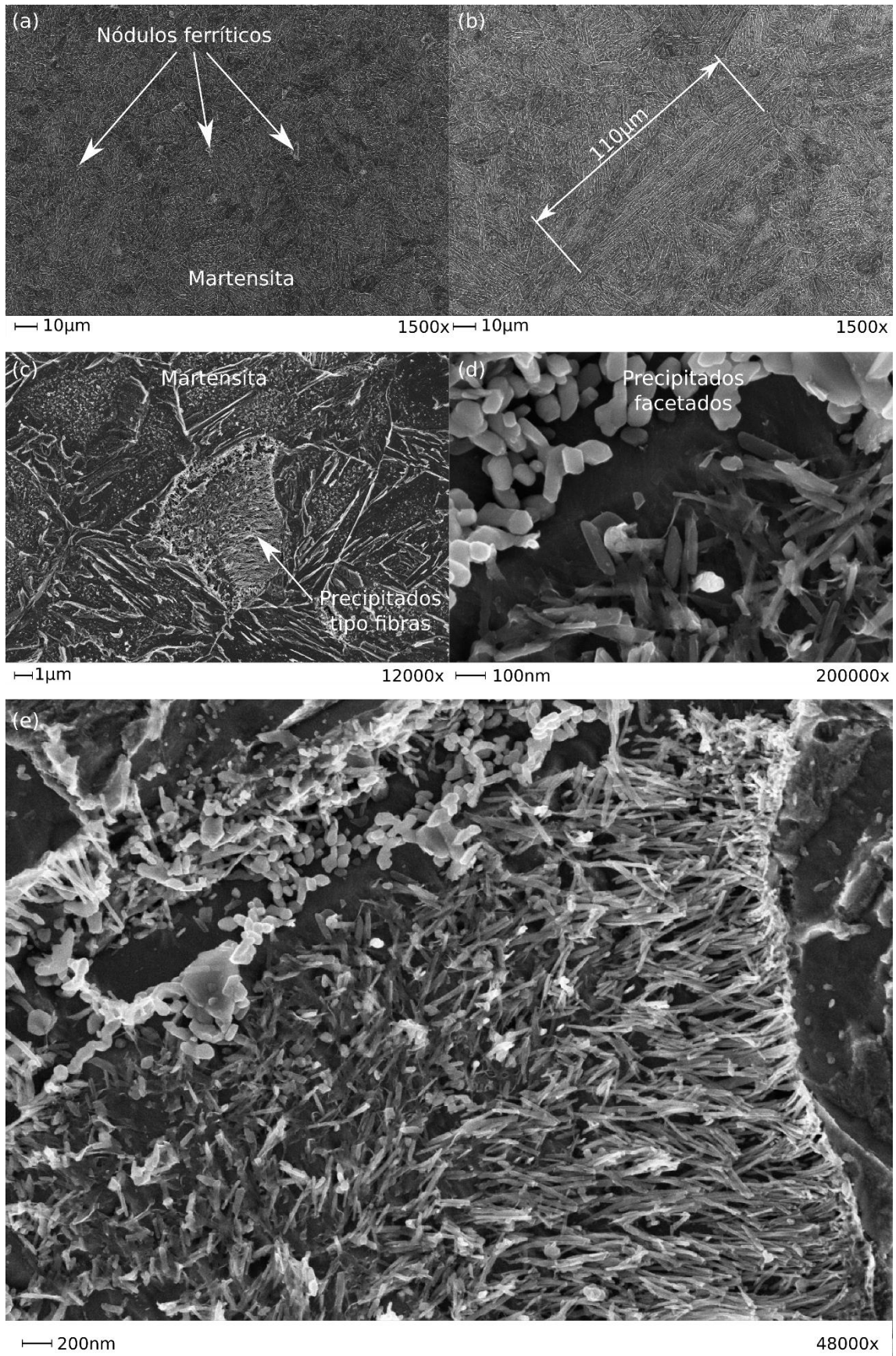


Figura 39: Micrografías tomadas por FEG-SEM de la probeta sujeta al tratamiento C100E170.

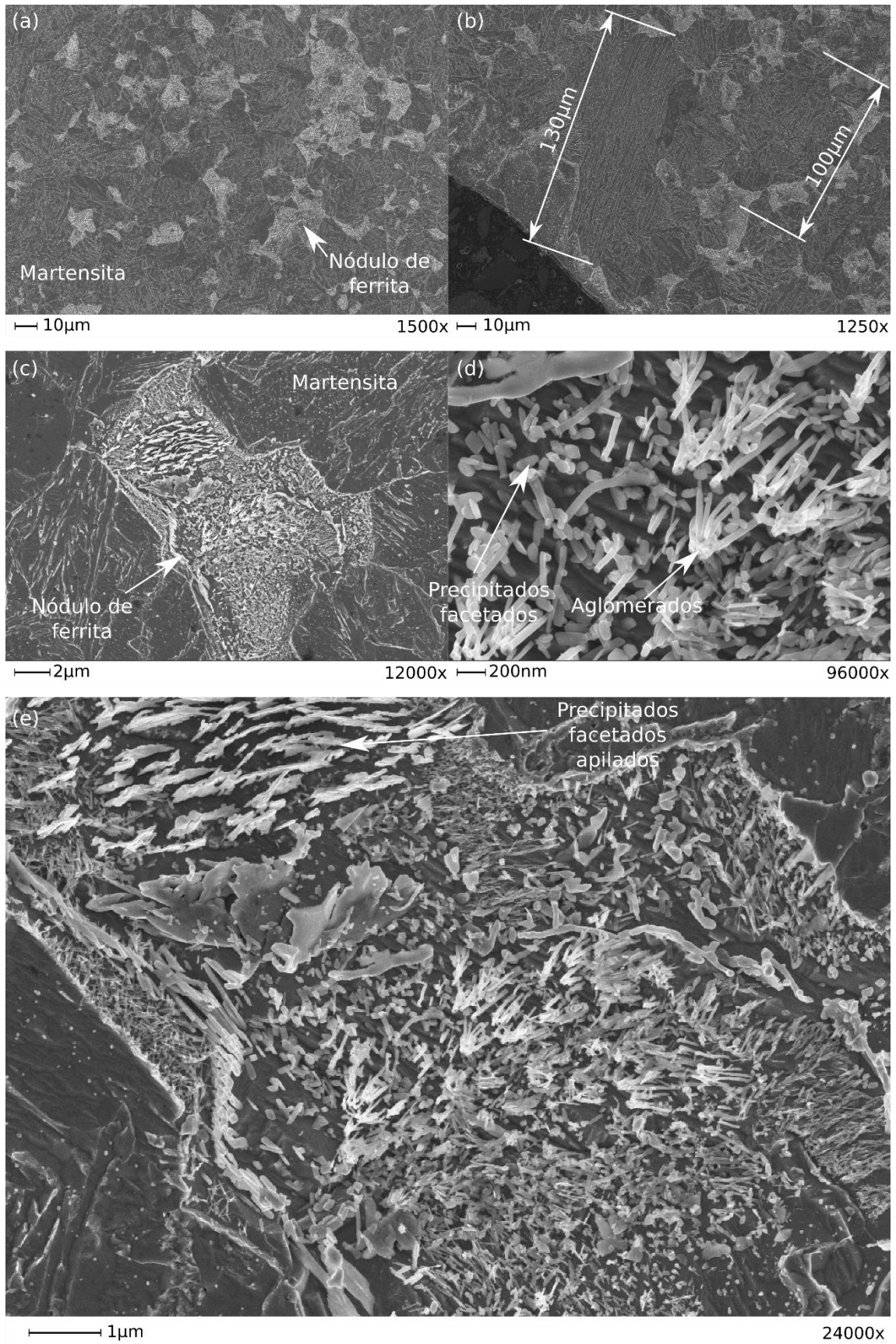


Figura 40: Micrografías tomadas por FEG-SEM de la probeta sujeta al tratamiento C100E70.

5.3.3.1.5 Precipitados en listones martensíticos

En la Figura 41 se muestran micrografías de listones martensíticos de las probetas C1E170 –(a) y (b)- y C100E170 (c) y (d).

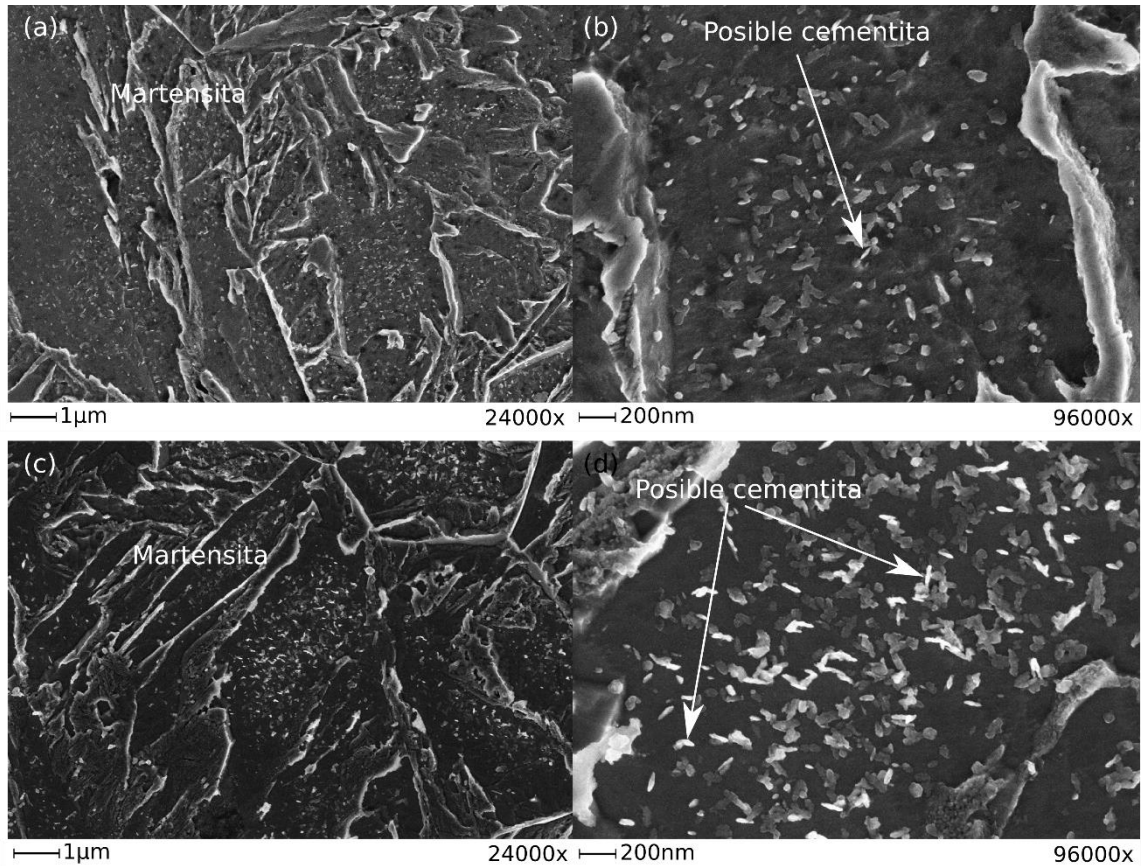


Figura 41: Micrografías tomadas por FEG-SEM de las probetas sujeta a los tratamientos C1E170 (a y b) y C100E710 (c y d).

En la Figura 41 se observan fases precipitadas dentro de los listones martensíticos, posiblemente asociadas al fenómeno de auto-revenido. Presentan crecimiento preferencial en una dirección y una clara relación de orientación con la martensita. Sus longitudes típicas son del orden de 100 nm.

5.3.3.2 W-SEM

Se tomaron dos micrografías -Figuras 42 (a) y (b)- de alta resolución y bajo aumento (500x) en un microscopio electrónico de barrido con filamento de Tungsteno. Las probetas estudiadas fueron las sometidas a los tratamientos C1E70 y C100E70.

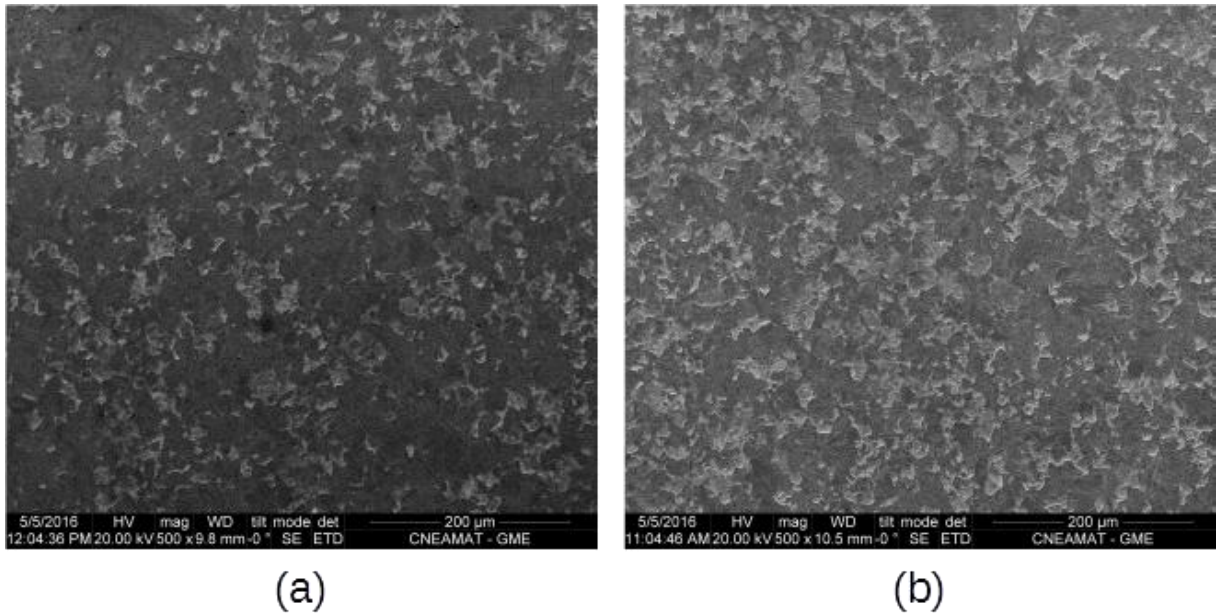


Figura 42: Micrografías de alta resolución y bajo aumento de probetas sometidas a los tratamientos (a) C1E70 y (b) C100E70.

Las imágenes -43 (a) y (b)- fueron coloreadas diferenciando las zonas por contraste (blanco: martensita y negro: ferrita) a fin de estimar la fracción en volumen de las fases ferrítica y martensítica.

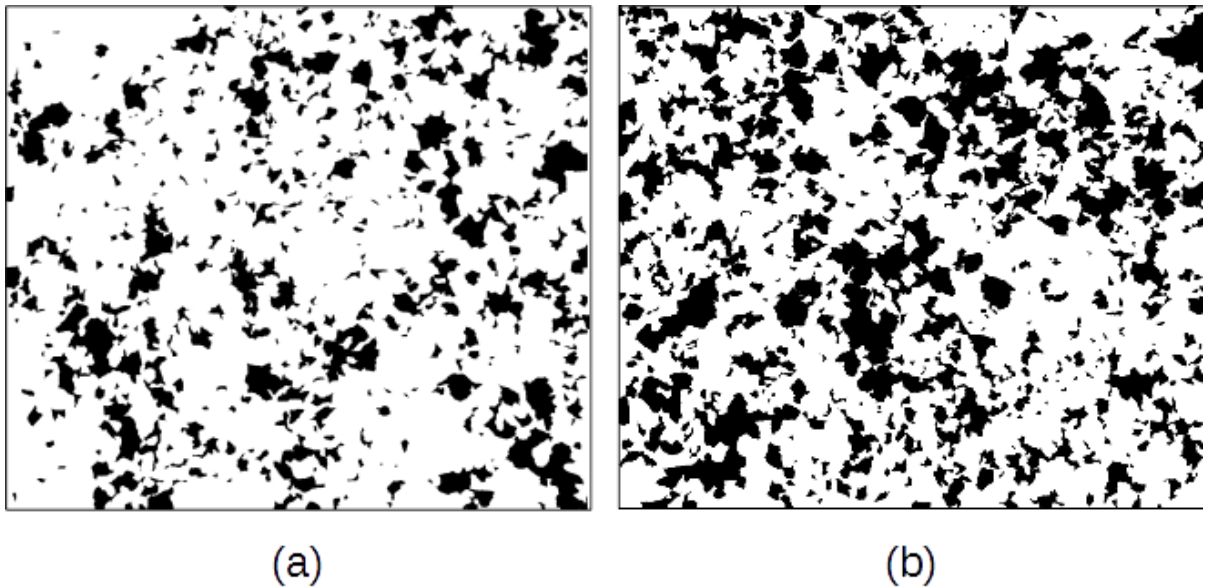


Figura 43: Micrografías de probetas sometidas a tratamientos (a) C1E70 y (b) C100E70 coloreadas teniendo en cuenta los diferentes contrastes (negro: ferrita, blanco: martensita) para estimar la fracción en volumen de fases ferrítica y martensítica.

La martensita es identificada por su morfología característica en forma de listones mientras que la fase ferrítica se discrimina por el alto contraste causado por la intensa precipitación de segundas fases.

El coloreado fue realizado empleando el programa de procesamiento de imágenes GIMP [34] y la estimación de áreas con el programa de análisis de imágenes Image J [35].

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

Tratamiento térmico	Ferrita	Martensita
C1E70	20,1%	79,9%
C100E70	33,7%	66,3%

Tabla 9: Estimación de la fracción en volumen de fases ferrítica y martensítica para las probetas sometidas a los tratamientos C1E70 y C100E70.

Se trató de replicar este procedimiento en las probetas enfriadas a 170°C/h (C1E70 y C100E170), pero la baja fracción de ferrita y la dificultad para identificar dicha fase, debido a un bajo contraste con la matriz martensítica, malograban el análisis llevado a cabo por esta metodología.

5.3.4 Difracción de rayos X

Se realizaron ensayos de DRX sobre probetas tratadas con los ciclos térmicos C1E170, C1E70, C100E170 y C100E100.

Se sustrajo el fondo del difractograma de cada pico modelando el mismo con un polinomio de orden 4 utilizando el programa OCTAVE [36] y luego se estudiaron los perfiles de cada pico. Estos fueron ajustados con una función de Voigt (función que resulta de la convolución de una distribución de Gauss y una distribución de Lorentz) utilizando el algoritmo de Levenberg-Marquardt [32] para ajustes no lineales empleando el programa Origin [33].

Dado que los difractogramas fueron adquiridos con la contribución de dos longitudes de onda muy cercanas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, cada línea experimental da cuenta de dos picos levemente desplazados entre sí, y por lo mismo, superpuestos. Ambas contribuciones deben ser deconvolucionadas a fin de estudiar correctamente los perfiles de línea.

Por otro lado, la naturaleza de la matriz ferrítico-martensítica -esto es, la similitud entre ambas estructuras cristalinas debida al bajo contenido de C- lleva a que cada pico asociado a ella se construya a partir de la superposición de tres picos: dos correspondientes a la fase martensita y uno, a la ferrita. Este hecho no fue considerado a la hora de realizar los ajustes.

La deconvolución de los picos $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ de cada perfil se consideró aceptando las siguientes hipótesis:

- El área del perfil asociado a $K_{\alpha 1}$ es dos veces el área del perfil asociado a $K_{\alpha 2}$.
- La contribución Lorentziana en la función de Voigt es igual en ambos picos.
- La contribución Gaussiana en la función de Voigt es igual en ambos picos

Se comprobó en cada caso que luego de realizado el ajuste se respetase la relación expresada en la Ec.12, derivada de la ecuación de Bragg.

$$\theta_1 = \text{asin} \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \sin(\theta_2) \right), \quad \text{Ec.12}$$

donde Θ_1 y Θ_2 corresponden a las posiciones de los picos asociados a $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$, respectivamente y $\lambda_{\alpha 1}$ y $\lambda_{\alpha 2}$ son las longitudes de onda.

En la Figura 44 se muestran picos asociados a la matriz F/M de las probetas sujetas a los tratamientos C1E170 y C1E70.

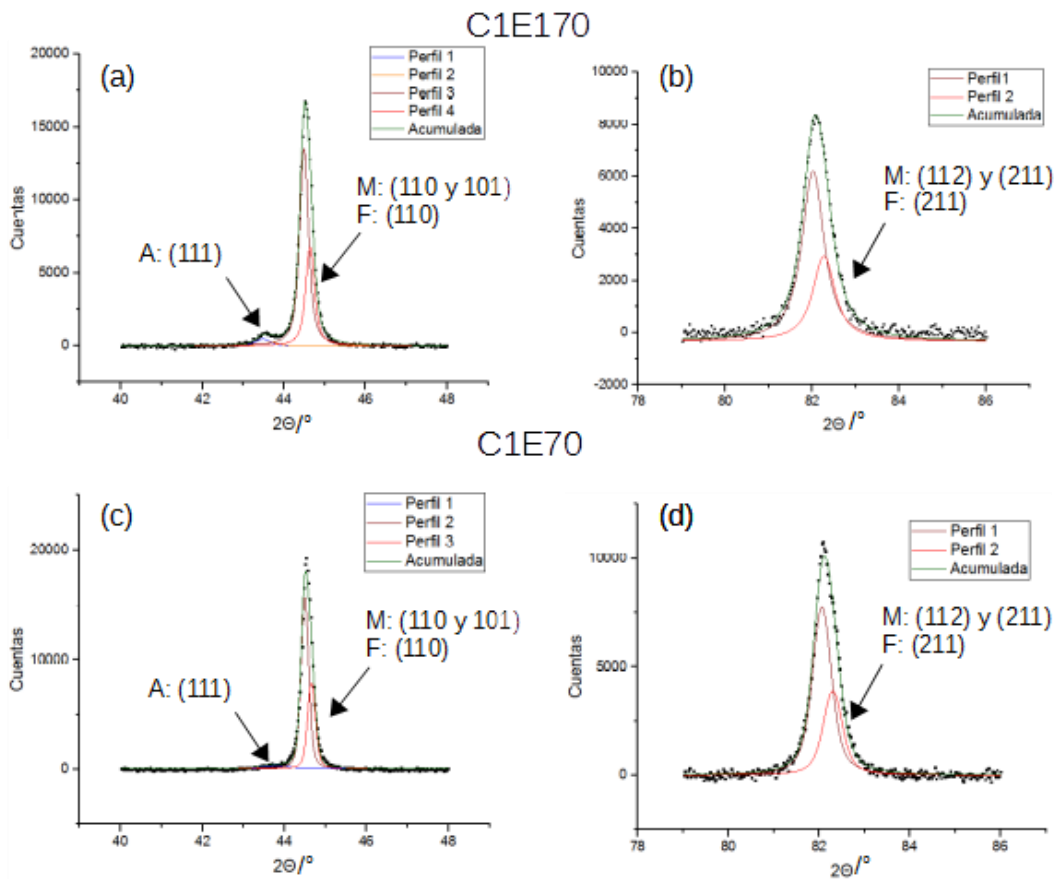


Figura 44: Ajustes de picos de los difractogramas de probetas sometidas a los tratamientos térmicos C1E170 -(a) y (b)- y C1E70 -(c) y (d)-. Se observan los picos asociados a A: austenita, F: ferrita y M: martensita.

La probeta sometida al tratamiento térmico C1E170 presenta picos característicos de una matriz F/M. El pico principal -Figura 44 (a)- posee un “hombro” en su flanco izquierdo que coincide con la posición de uno de los picos propios de la austenita (111) y tiene, probablemente, contribuciones de otras fases minoritarias. En este caso el ajuste fue realizado con 4 perfiles de Voigt, dos para el pico austenítico y dos para el F/M.

En la Figura 44 (c) se muestra el pico principal del difractograma de la probeta sometida al tratamiento C1E70. El pico asociado a la austenita no está bien definido. Por este motivo se modeló considerando 3 perfiles: un perfil Gaussiano para ajustar el “hombro” del pico y 2 perfiles de Voigt para modelar las contribuciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ al pico de la matriz F/M.

En la Figura 45 se muestran picos asociados a la matriz F/M de las probetas sujetas a los tratamientos C100E170 y C100E70.

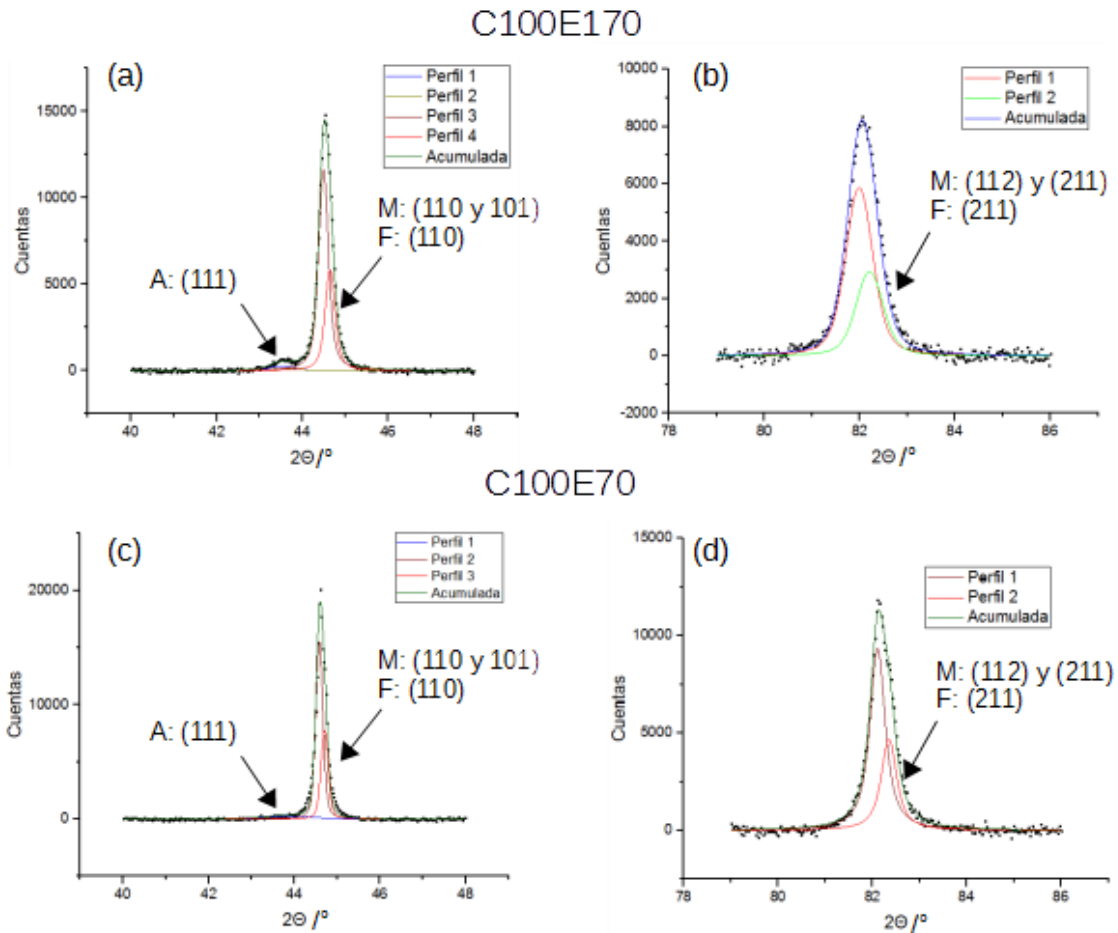


Figura 45: Ajustes de picos de los difractogramas de probetas sometidas a los tratamientos térmicos C100E170 - (a) y (b)- y C100E70 - (c) y (d)-. Se observan los picos asociados a A: austenita, F: ferrita y M: martensita.

En la Figura 45 (a) se muestra el pico principal del difractograma de la probeta sometida al tratamiento C100E170. El pico posee un “hombro” asociado principalmente a la presencia de austenita que fue modelado empleando dos perfiles de Voigt.

En la Figura 45 (c) se muestra el pico principal del difractograma de la probeta sometida al tratamiento térmico C100E70. El “hombro” asociado a la austenita es prácticamente imperceptible, por este motivo fue modelado con un perfil Gaussiano.

Los difractogramas tomados en el rango angular $[112\ 121]^\circ$ no fueron analizados dado que el intervalo de medición resultó insuficiente para lograr un modelo adecuado del fondo.

En la Tabla 10 se muestran los anchos a altura mitad que resultan del ajuste de los picos correspondientes a la matriz F/M.

Rango	FWHM(2θ)			
	C1E170	C1E70	C100E170	C100E70
[40° 48°]	0,262 ± 0,004	0,229 ± 0,005	0,279 ± 0,004	0,201 ± 0,007
[62° 68°]	0,65 ± 0,04	0,44 ± 0,04	0,61 ± 0,03	0,39 ± 0,02
[79° 86°]	0,61 ± 0,02	0,50 ± 0,02	0,68 ± 0,06	0,39 ± 0,01

Tabla 10: Ancho a altura mitad de los picos correspondientes a la matriz F/M.

5.3.5 Espectroscopía Mössbauer

En las Figuras 46, 47, 48 y 49 se muestran los espectros Mössbauer de las probetas sometidas a los tratamientos C1E170, C1E70, C100E170 y C100E70, con sus respectivos ajustes.

Los espectros fueron ajustados considerando 7 subespectros, salvo en el caso de la muestra C100E70 en el que se consideraron 6 subespectros. Se emplearon 5 sextetos para modelar la matriz F/M (M1 a M5), un singulete para ajustar los sitios correspondientes a la austenita (A) y un sexteto para modelar fases precipitadas de carácter magnético (PP).

Se empleó el programa WinNormos [37] para ajustar los parámetros hiperfinos, el ancho de línea y el área de cada subespectro. La fracción correspondiente a cada sitio se calculó a partir de la siguiente relación:

$$F_j = \frac{A_j}{\sum_i A_i}, \quad \text{Ec.13}$$

donde F_j es la fracción del sitio j y A_i es el área del subespectro i .

En la Tabla 11 se muestran los parámetros hiperfinos y la fracción correspondiente a cada sitio que resulta de los ajustes de los espectros.

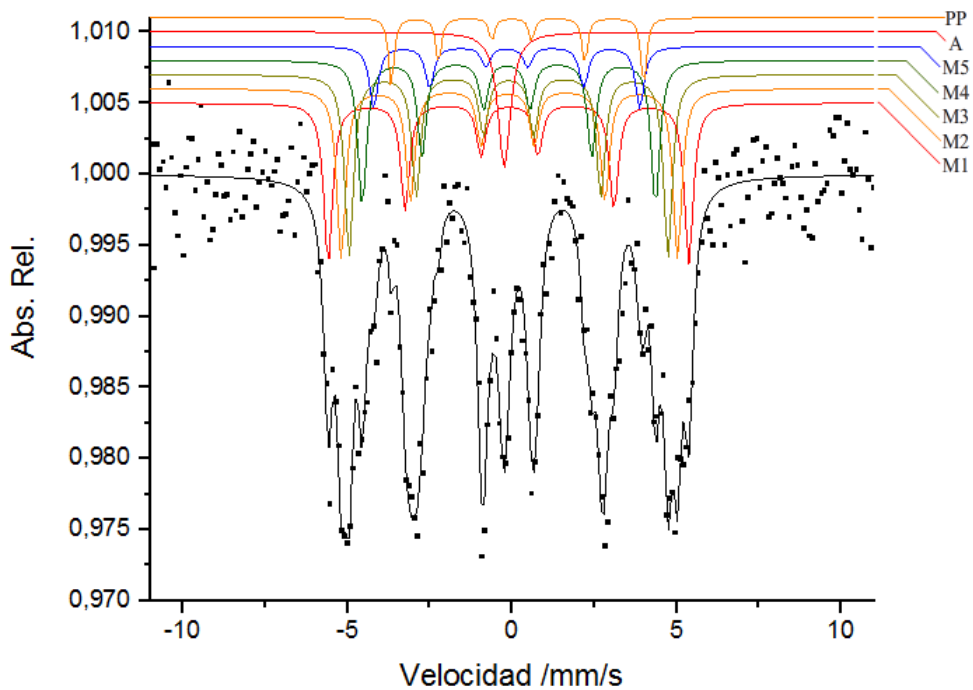


Figura 46: Espectro Mössbauer de la probeta sujeta al tratamiento C1E170. M: matriz, A: Austenita y PP: Fases precipitadas.

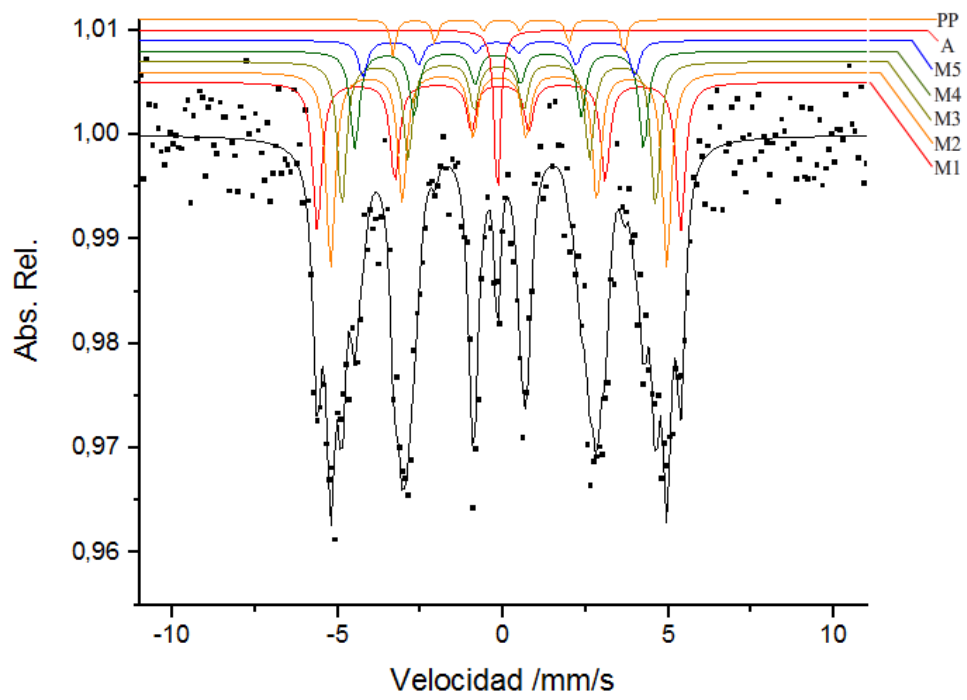


Figura 47: Espectro Mössbauer de la probeta sujeta al tratamiento C1E70. M: matriz, A: Austenita y PP: Fases precipitadas.

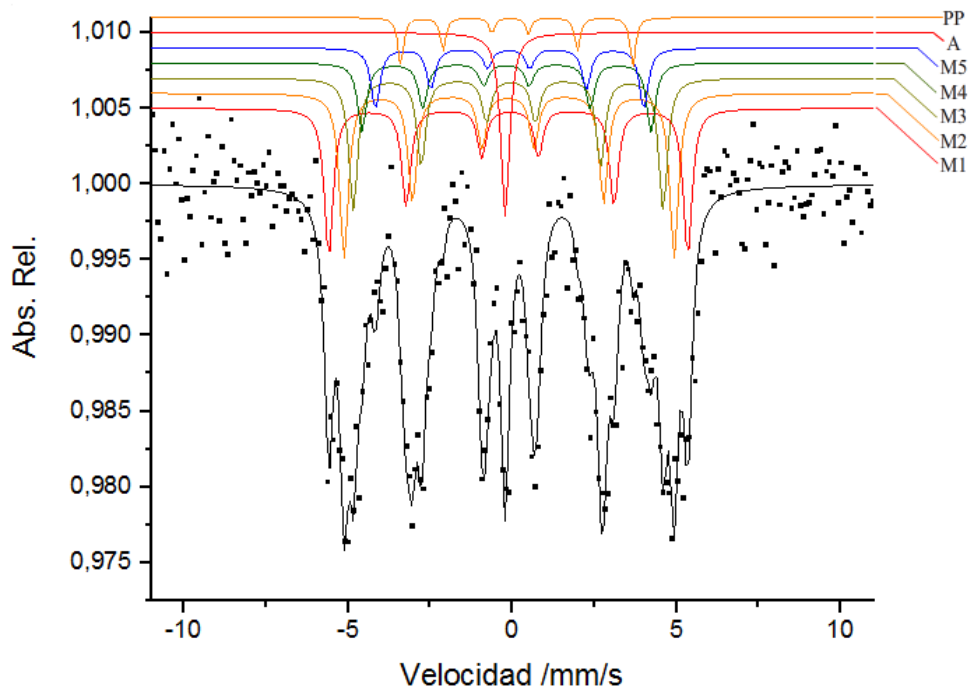


Figura 48: Espectro Mössbauer de la probeta sujeta al tratamiento C100E170. M: matriz, A: Austenita y PP: Fases precipitadas.

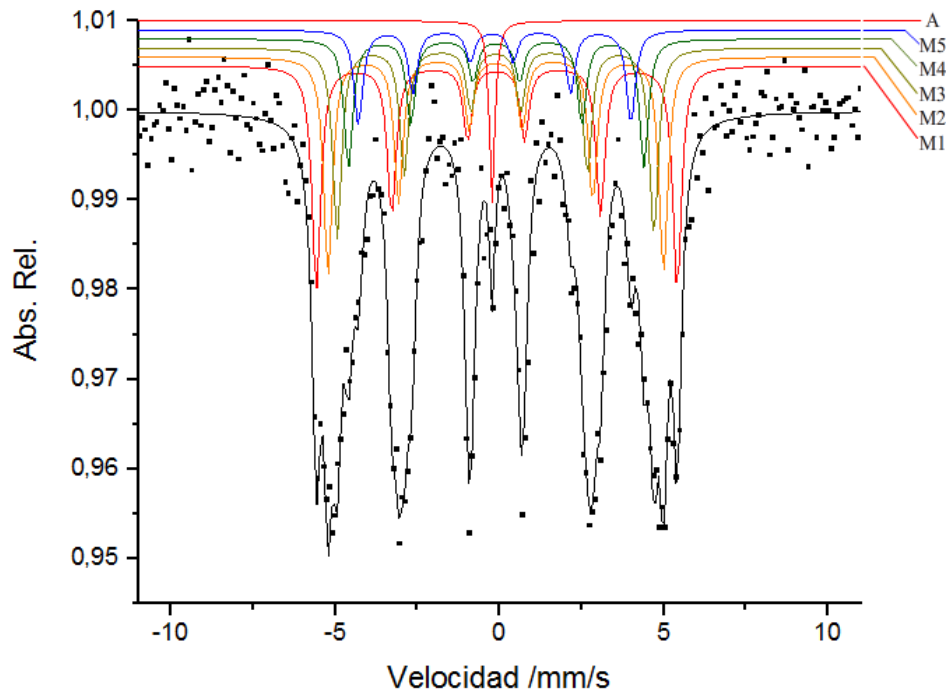


Figura 49: Espectro Mössbauer de la probeta sujeta al tratamiento C100E70. M: matriz, A: Austenita y PP: Fases precipitadas.

	Parámetro	M1	M2	M3	M4	M5	PP	A
C1E170	CI	0,02	0,01	0,01	-0,01	-0,04	0,18	-0,12
	CC	-0,03	0,04	0,00	0,06	0,00	0,18	0,00
	B _{hf}	33,94	31,62	30,03	27,62	25,09	23,77	0,00
	F	0,20	0,21	0,22	0,18	0,08	0,03	0,08
C1E70	CI	0,00	-0,01	-0,02	-0,03	-0,04	0,17	-0,06
	CC	-0,03	-0,02	0,00	0,04	0,04	0,20	0,00
	B _{hf}	34,09	31,53	29,41	27,09	25,50	21,66	0,00
	F	0,23	0,30	0,22	0,15	0,06	0,02	0,03
C100E170	CI	0,02	0,00	0,03	-0,06	0,02	0,19	-0,10
	CC	-0,06	0,03	-0,08	0,00	0,03	0,20	0,00
	B _{hf}	33,90	31,17	29,25	27,30	25,35	22,00	0,00
	F	0,23	0,26	0,21	0,10	0,10	0,03	0,07
C100E70	CI	0,02	0,00	0,00	0,02	-0,08	-	-0,11
	CC	0,02	0,00	-0,01	-0,01	0,09	-	0,00
	B _{hf}	34,05	31,66	29,90	27,90	25,73	-	0,00
	F	0,26	0,25	0,22	0,15	0,11	-	0,02

Tabla 11: Parámetros hiperfinos obtenidos a través de los ajustes para las muestras C1E170, C1E70, C100E170 y C100E70. CI: corrimiento isomérico, CC: corrimiento cuadrupolar. B_{hf}: campo magnético hiperfino y F: fracción en volumen de cada entorno distinto de Fe.

Capítulo 6: Discusión

6.1 Ensayos Preliminares

Se expone a continuación la discusión de los resultados de los ensayos preliminares, descritos en (4.2.1).

6.1.1 Seguimiento de programas térmicos

En la Figura 50 se grafican los programas térmicos establecidos para los tratamientos 1 (enfriamiento bajo Ar) y 2 (enfriamiento en vacío). Se observa en términos generales un excelente control de temperaturas tanto al enfriar con Ar como en vacío.

En el detalle de la Figura 50 se muestra el segmento final de ambos programas térmicos. Se observa que la probeta enfriada en vacío experimenta una desviación abrupta al aproximarse a la temperatura ambiente. Esto se produce a una temperatura de ruptura $T_r = 77^\circ\text{C}$ y se debe a que a bajas temperaturas la diferencia de temperatura entre la probeta y su entorno no es suficiente para promover el flujo de calor por radiación necesario para que la temperatura caiga con la velocidad impuesta por el programa térmico. Al mismo tiempo, la presencia de un medio material diluido torna poco efectiva la transferencia de calor por conducción y consecuentemente, la temperatura de la probeta se desvía significativamente del programa térmico.

En ambos ensayos la rampa de enfriamiento fue de 350°C/h , velocidad muy elevada en comparación con las utilizadas en los tratamientos anisotérmicos de este trabajo (las mayores velocidades de enfriamiento corresponden a 170°C/h). Dado que T_r disminuye al disminuir la velocidad de enfriamiento, podemos suponer que T_r será inferior a $\sim 77^\circ\text{C}$ en todos los ensayos realizados a lo largo de este trabajo.

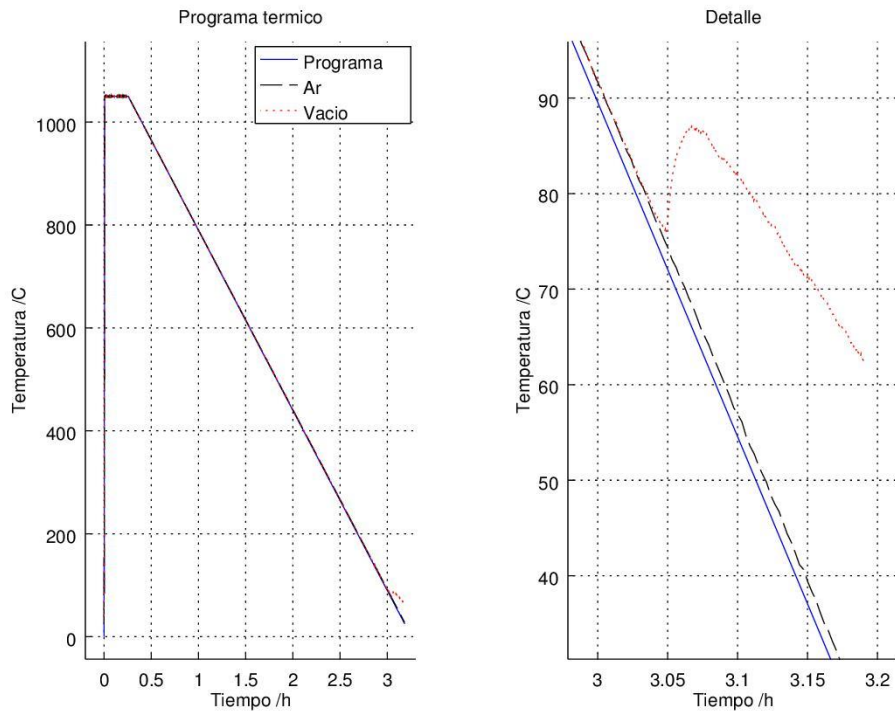


Figura 50: Comparación del programa térmico establecido con los registros térmicos experimentales de los ensayos 1 y 2.

Por otro lado, las transformaciones en enfriamiento continuo experimentadas por el material en estudio cesan aproximadamente a 200°C, temperatura muy superior a T_r . Por este motivo, para las rampas de enfriamiento empleadas en el presente estudio no se justifica un enfriamiento asistido por Ar. Estos resultados fueron considerados para establecer los procedimientos de la sección (4.3.2).

6.1.2 Descarburación

En términos generales, se observa una baja descarburación de las probetas. En todos los casos, los granos de ferrita formados en el borde de las probetas por descarburación aparecen en forma aislada sin llegar a formar un frente (5.1.2).

La descarburación experimentada por las probetas sometidas a los programas térmicos 1 y 2 es similar y no se observan diferencias apreciables en cuanto a tamaño y frecuencia de los granos ferríticos. Sin embargo, la probeta sometida al tratamiento 3 -tratamiento en el que la presión alcanzada fue de 2×10^{-5} mbar, un orden de magnitud menor a la utilizada en los ensayos 1 y 2-, sí presenta diferencias. En este último caso los granos ferríticos son menos frecuentes y notoriamente más pequeños, dando evidencias de una descarburación menos severa que en el de las probetas sometidas a los programas térmicos 1 y 2.

Se observó a lo largo de los ensayos que el sistema de vacío del dilatómetro permite alcanzar presiones de hasta 3×10^{-6} mbar. En vista de las ventajas asociadas al mejoramiento del vacío y teniendo en cuenta tanto el factor tiempo como los resultados obtenidos en los ensayos preliminares se decidió adoptar la presión $\sim 1 \times 10^{-5}$ mbar -el sistema de vacío permite lograr

esta presión en ~1 h- como presión estándar para realizar los tratamientos térmicos subsiguientes.

Si bien, en términos generales, la descarburación observada fue poco significativa, los tratamientos térmicos subsiguientes (series isotérmica y anisotérmica) suponen tiempos de permanencia a alta temperatura mucho mayores a los empleados en esta serie de ensayos. Por este motivo, es de esperar una descarburación más severa para las muestras correspondientes a las series isotérmica y anisotérmica.

6.1.3 Temperatura de Curie

En las tres curvas de dilatometría de los ensayos preliminares (5.1.1) se observa un comportamiento anómalo previo al inicio de la transformación de martensita revenida a austenita. Dicho comportamiento se caracteriza por un leve apartamiento de la linealidad- particularmente, una contracción- y una posterior recuperación. Esto ocurre dentro del intervalo de temperaturas aproximado de 700 a 850°C.

En la Figura 51 se muestra un detalle de la curva de dilatometría correspondiente al ciclo térmico 1 de los ensayos preliminares. La probeta contrae hasta alcanzar una temperatura estimada en 749°C y luego comienza a expandir recuperando el comportamiento lineal.

Se puede explicar este fenómeno vinculándolo a una transformación magnética: el rango de temperaturas en cuestión coincide con el rango de temperaturas en que el material experimenta dicha transformación. En estudios previos realizados en el grupo de investigación en el cual se realizó el presente trabajo, se estimó una temperatura de Curie $A_2 = 746^\circ\text{C}$ [38].

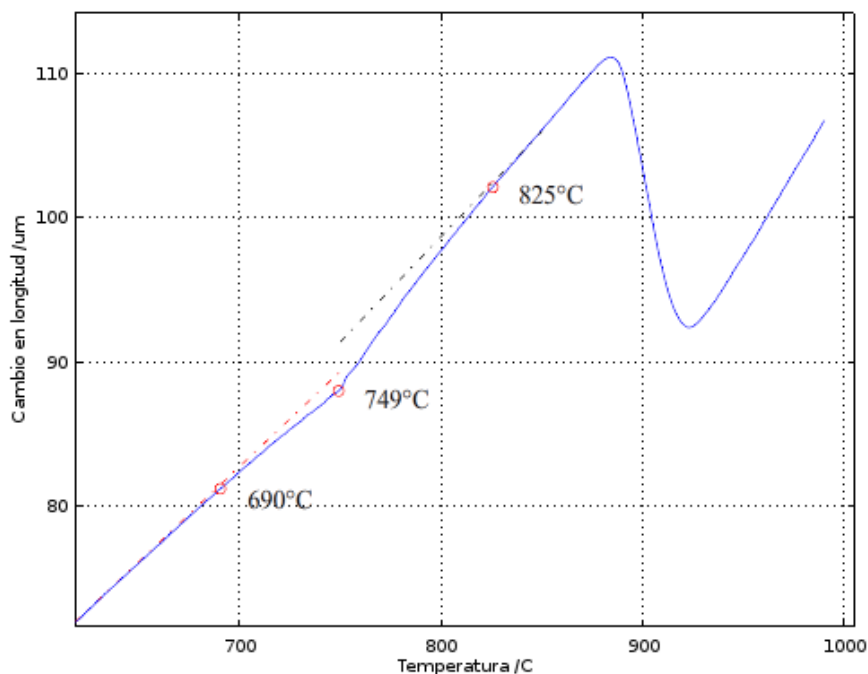


Figura 51: Distorsión observada en la curva de dilatometría.

La transformación desde el estado ferromagnético al paramagnético es de carácter endotérmico; por este motivo, al producirse la transformación, una fracción del calor generado en la probeta por efecto inductivo-resistivo es consumida por ella, produciéndose entonces una leve

disminución de la temperatura y, por tanto, una ligera contracción. Debido a la elevada velocidad de calentamiento, y dentro de la configuración de parámetros de control preestablecida, el sistema de control de temperaturas no alcanza a corregir esta desviación. Si bien este efecto podría suponer -en determinados casos-, una fuente de error, su análisis permite una rápida estimación de la temperatura de Curie del material.

6.2 Ensayos Isotérmicos

En estos ensayos se observó la influencia de la velocidad de calentamiento a la austenita sobre las transformaciones isotérmicas subsiguientes (5.2.2): la presencia de granos de crecimiento heterogéneo (esto es, de granos de tamaño mucho mayor que el promedio) produce un apartamiento del comportamiento sigmoideo en las curvas de fracción transformada vs tiempo. Este efecto se asocia al hecho de que localmente existan zonas con una menor densidad de sitios de nucleación -producto de la distribución heterogénea de tamaños de grano-, lo que, a su vez, trae como consecuencia que no exista una única cinética de nucleación y crecimiento. Esto se observa, en particular, al analizar las instancias más tardías de cada transformación: la curva correspondiente a la probeta calentada a 1°C/s presenta un comportamiento sigmoideo tipo JMAK [6] mientras que las probetas calentadas a 50°C/s y 100°C/s se apartan del mismo en la etapa final de la transformación, extendiendo la curva hacia mayores tiempos.

Este análisis es consistente con los resultados informados en la bibliografía para el acero P91 [21]: las velocidades de calentamiento 50 y 100°C/s se encuentran por encima de la velocidad crítica para la aparición de granos de crecimiento anormal para el caso de un austenizado a 1050°C .

Se observa en general que los granos anormales no se distribuyen en forma homogénea en la probeta, sino que tienden a concentrarse sobre la superficie y en el tercio medio de la misma. El primer punto puede deberse a efectos de borde mientras que asociamos el segundo a posibles diferencias de temperatura en distintos puntos de la probeta. Con respecto a esto último, se han informado -en la literatura producida usando un equipamiento similar [24][39]-, casos en que la temperatura en el centro de la probeta es mayor que en los extremos, y este efecto parece acentuarse con rampas de enfriamiento/calentamiento más pronunciadas.

Por último, no se observaron variaciones significativas en cuanto a crecimiento anormal de grano entre las probetas calentadas a 50 y 100°C/s .

6.3 Ensayos Anisotérmicos

6.3.1 Dilatometría

Los resultados de los ensayos de dilatometría para las probetas calentadas a 1°C/s son consistentes con la información provista por trabajos previos [22][19] realizados en aceros P91 para velocidades de calentamiento inferiores a la velocidad crítica.

En primer lugar, la temperatura de inicio de la transformación martensítica se ubica en $M_s = 381^\circ\text{C}$ al enfriar a 170°C/h . Este valor es ligeramente mayor a los valores informados para microestructuras completamente martensíticas [22], lo cual sería consistente con la formación de una muy pequeña fracción de ferrita.

En segundo lugar, a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento aumenta la fracción de austenita que transforma a ferrita más carburos. Al enfriar a 170°C/h dicha transformación no produce una expansión lo suficientemente significativa como para ser detectada por dilatometría. Por otro lado, sí se observaron cambios de pendiente en la curva dilatométrica al enfriar a 100 y 70°C/h . En el primer caso, la cantidad de ferrita obtenida es aún demasiado pequeña como para lograr un análisis adecuado de temperaturas de transformación; en el segundo, la transformación se presenta mucho más definida, indicando una mayor nucleación de ferrita. Por otro lado, estos resultados son consistentes con ensayos realizados previamente en el grupo de investigación en el cual se realizó el presente trabajo [19].

En tercer lugar, se observa que la mayor nucleación de ferrita es acompañada por un aumento en la temperatura de inicio de la transformación martensítica. Esto se debe a que al nuclear ferrita y carburos a temperaturas mayores, la austenita remanente se empobrece en aleantes (principalmente C) y por lo tanto M_s aumenta.

Al aumentar la velocidad de calentamiento inicial se detectan cambios visibles en cuanto a temperaturas de transformación a austenita, fracción de austenita transformada a ferrita en el enfriamiento posterior y temperatura de inicio de la transformación martensítica (5.3.1.5).

En la Figura 52 se grafican las temperaturas A_{c1} y A_{c3} en función de la velocidad de calentamiento con los datos presentados en la sección (5.3.1.5). Se observa que el incremento de la rampa de calentamiento da lugar a un aumento de las temperaturas características. Asimismo, se advierte un incremento en el rango de temperaturas en el que ocurre la transformación; esto es, la diferencia entre A_{c3} y A_{c1} aumenta con la velocidad de calentamiento.

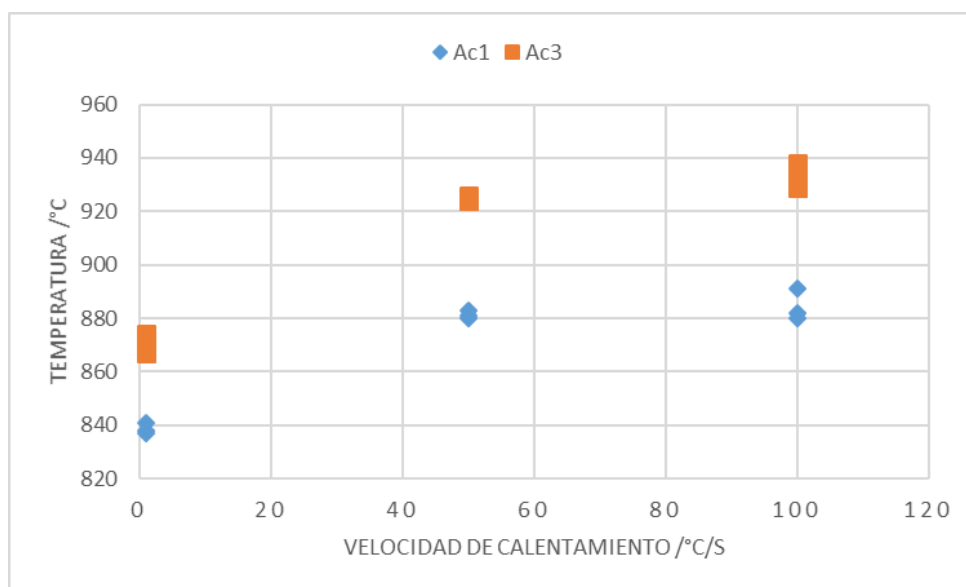


Figura 52: Temperaturas A_{c1} y A_{c3} en función de la velocidad de calentamiento.

Se observa en general que las probetas calentadas a 50 y 100°C/s presentan una mayor nucleación y crecimiento de ferrita durante el enfriamiento que aquellas probetas calentadas a 1°C/s. Si bien este hecho es difícil de detectar en aquellas probetas enfriadas a 170°C/h -en las que la fracción transformada a ferrita es muy pequeña-, puede observarse claramente en las muestras enfriadas a 100°C/h y 70°C/h. En la Figura 53 se comparan los segmentos de enfriamiento de las curvas de dilatometría de tres probetas calentadas a 1, 50 y 100°C/s y enfriadas a 70°C/h.

La observación expuesta en el párrafo anterior es, en principio, contraria a lo esperado si se razona únicamente sobre la base de la distribución de tamaños austenítica: se esperaba que la menor densidad de sitios de nucleación -resultado de la aparición de granos de crecimiento heterogéneo- produjera una disminución de la fracción de ferrita frente a una misma condición de enfriamiento. Una hipótesis preliminar para intentar explicar este resultado puede darse suponiendo que, si el fenómeno de crecimiento anormal está asociado a la disolución de una fracción de los carburos de la forma MX, los cambios químicos en la matriz -resultado de esa disolución- producen igualmente un segundo efecto, no considerado hasta el momento, que afecta la cinética de nucleación y crecimiento de ferrita durante el enfriamiento continuo.

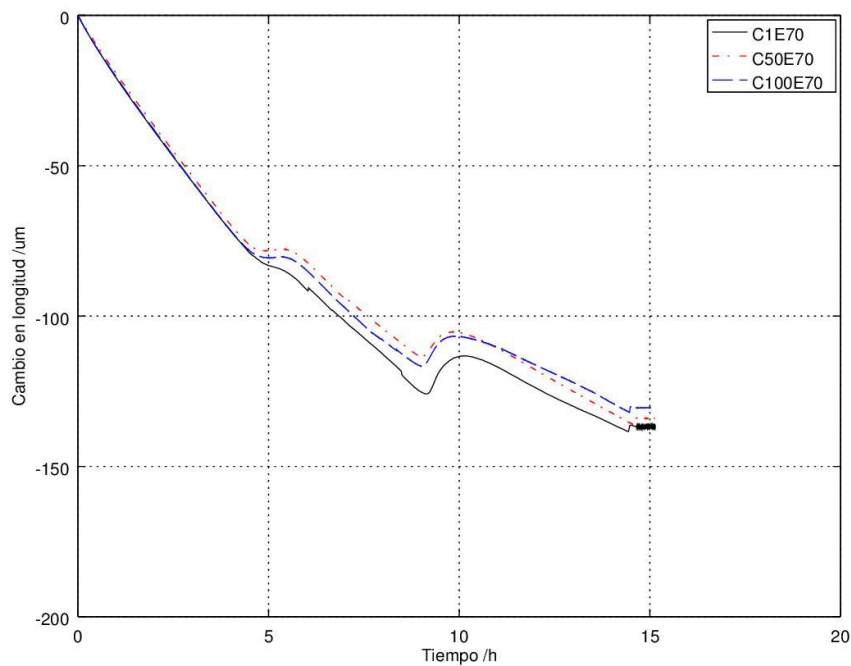


Figura 53: Comparación de las curvas dilatométricas de probetas C1E70, C50E70 y C100E70.

Con respecto al efecto de la velocidad de calentamiento sobre las temperaturas de transformación a la ferrita, se observó que A_{r3} adopta valores inferiores al aumentar la velocidad de calentamiento. Esto constituye un resultado esperado puesto que el crecimiento anormal de grano -que es activado por las velocidades de calentamiento 50 y 100°C/s- trae como consecuencia una merma en la densidad de sitios de nucleación. Si bien esta tendencia fue efectivamente observada -Tabla 7, sección: (5.3.1.5)-, el error asociado a estas temperaturas es muy elevado. Por este motivo, se recomienda como posible trabajo a futuro realizar una toma

de datos con una mayor estadística, a fin de arribar a una conclusión certera. Por otra parte, no se observaron tendencias en la temperatura característica A_{r1} .

En el rango de velocidades de enfriamiento que conducen a una microestructura final bifásica F/M, la mayor nucleación de ferrita y la consecuente precipitación de carburos dan por resultado un aumento en la temperatura de inicio de transformación a la martensita. Este efecto tuvo un mayor peso en las probetas enfriadas a 70°C/h, en las que la temperatura M_s pasó de 412°C (para un calentamiento de 1°C/s) a 426 y 428°C al calentar a 50 y 100°C/s respectivamente.

No se observaron diferencias sustanciales entre los resultados obtenidos al calentar a 50 o 100°C/s. Esto es consistente con la observación realizada en probetas sometidas a ciclos isotérmicos (6.2) en cuanto a fracción en volumen de granos crecidos anormalmente.

6.3.2 Microscopía óptica

En términos generales, las observaciones realizadas por microscopía óptica son consistentes con los resultados obtenidos por dilatometría. En todos los casos, las probetas exhiben fases ferrítica y martensítica con distintas fracciones en volumen.

La martensita se presenta en todas las probetas como la fase mayoritaria y adopta una morfología de paquetes de listones, observación que es consistente con las elevadas temperaturas a las que ocurre la transformación -en todos los ciclos térmicos $M_s > 380^\circ\text{C}$ -. Por otro lado, la longitud de los paquetes suele estar en el orden de los 20 μm -salvo en zonas afectadas por crecimiento anormal de grano-, evidenciando el buen control que las segundas fases tienen sobre el crecimiento de grano a alta temperatura.

La ferrita se presenta en forma de nódulos de distintos tamaños y morfologías con un elevado contraste respecto al de la fase martensítica. Este contraste, que puede deberse tanto a la incoherencia de la interfase ferrita/martensita como a una elevada precipitación de segundas fases, suele ser mayor en los bordes y disminuir en el centro de los nódulos. Los nódulos ferríticos nuclean en ex-bordes de grano austeníticos y parecen hacerlo preferencialmente en puntos triples; ello a su vez sugiere que la nucleación ocurrió a alta temperatura.

En las probetas calentadas a 1°C/s se observa que al disminuir la velocidad de enfriamiento aumenta la fracción volumétrica de ferrita. La probeta sometida al tratamiento C1E170 presentó nódulos muy pequeños, prácticamente indistinguibles a bajas magnificaciones, y de formas que en muchos casos sugiere, de igual modo, que la nucleación se dio en puntos triples. En comparación, la probeta C1E100 mostró una mayor fracción volumétrica de ferrita, aunque menor que la observada para la muestra C1E70.

En todos los casos, el aumento en la velocidad de calentamiento dio lugar a una mayor nucleación de nódulos de ferrita. Esta observación es notable en el caso de probetas enfriadas a 100°C/h y 70°C/h pero no evidente en el caso de probetas enfriadas a 170°C/h. Por otro lado, no se observan diferencias sustanciales entre las probetas calentadas a 50 y 100°C/s.

Por último, fueron observadas zonas afectadas por crecimiento anormal de grano en distintas probetas. En general la microestructura en esta zona se caracteriza por la nucleación de nódulos ferríticos en los ex-bordes de grano austenítico y una martensita con paquetes de listones

notoriamente alargados -con respecto a los listones observados en el resto de la matriz- en el centro del ex-grano de la fase madre -Figura 54-.

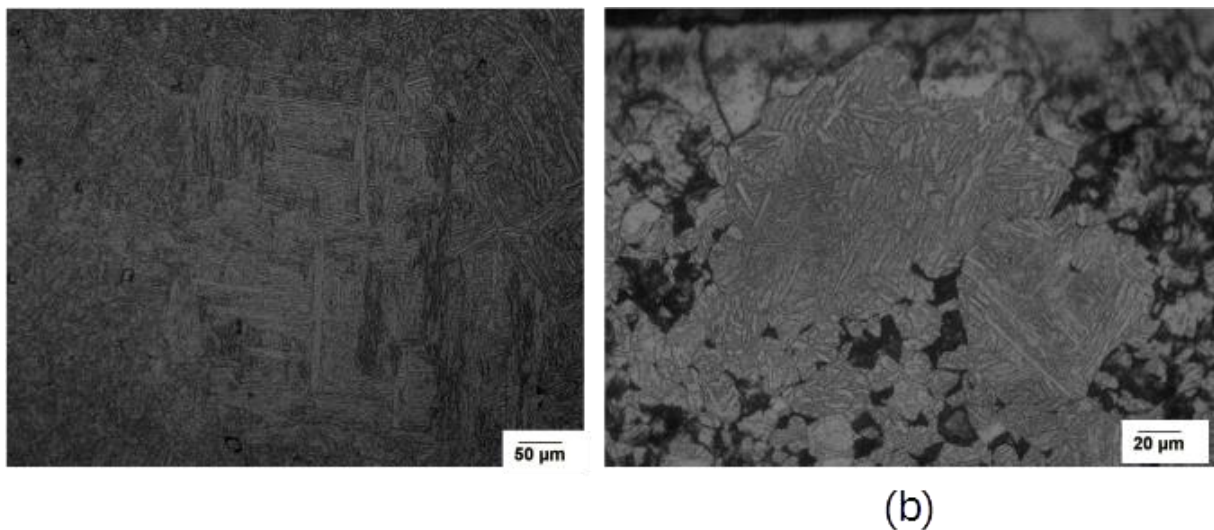


Figura 54: Zonas afectadas por crecimiento anormal de grano de las probetas sometida a los tratamientos térmicos C100E170 (a) y C100E70 (b).

6.3.3 Microscopía electrónica de barrido

En todos los casos las observaciones realizadas por FEG-SEM coinciden con los resultados de dilatometría y microscopía óptica.

La fase ferrítica se identifica rápidamente por el elevado contraste producido por la alta densidad de precipitados, generalmente concentrados en los bordes del nódulo. Los precipitados se presentan en una amplia variedad de tamaños y morfologías. Cabe destacar la presencia de precipitados facetados, precipitados facetados apilados y precipitados tipo fibras. Esta variedad de segundas fases sugiere la precipitación por distintos mecanismos (operativos, a su vez, en diferentes intervalos de temperatura), en acuerdo con el proceso de enfriamiento continuo al que fueron sometidas las probetas.

La martensita aparece con una morfología de paquetes de listones con una abundante cantidad de precipitados que podrían suponer indicios de un proceso de auto-revenido -esto sería consistente con las temperaturas a las que se produce la transformación martensítica-. Se observa que las fases precipitadas presentan crecimiento preferencial en una dimensión -lo que les otorga un aspecto alargado, de tipo bastoncillo o cilindro- y una clara relación de orientación con la fase madre -martensita-. Esta fase fue observada en otros trabajos e identificada como cementita [17][19][22].

Por último, el análisis de imágenes de alta resolución y bajo aumento permitió cuantificar la fracción en volumen de ferrita en las probetas enfriadas a 70°C/h y calentadas a 1 y 100°C/s, obteniéndose como resultados 20,1% y 33,7% de ferrita, respectivamente. Esta tendencia es cualitativamente consistente con los resultados de dilatometría. Se intentó replicar este análisis para las probetas sometidas a los tratamientos C1E170 y C100E170, pero la baja cantidad de ferrita y su tamaño reducido impidieron un resultado confiable.

En un estudio sobre enfriamiento continuo realizado previamente en el grupo de investigación en el cual se realizó el presente trabajo, se llevó a cabo el mismo procedimiento en probetas de tipo láminas delgadas, austenizadas a 1050°C a velocidades de calentamiento inferiores a la velocidad crítica y luego enfriadas a 70°C/h y 170°C/h [19]. En el trabajo en cuestión, las probetas para tratamiento térmico consistieron en discos de 14 mm de diámetro y de 500 µm de espesor (en lugar de las empleadas en este trabajo que consistieron en cilindros de 10 mm de largo y 4 mm de diámetro). En dicho trabajo se detectó una mayor cantidad de ferrita, lo que pone de relieve la diferencia en el comportamiento en transformación entre muestras en volumen y muestras que poseen una dimensión significativamente menor.

6.3.4 Difracción de Rayos X

En los difractogramas de todas las probetas se observaron picos asociados a las fases ferrita, martensita y austenita retenida.

El ancho de los picos analizados de la matriz F/M es consistente con los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo. Los mayores anchos a altura mitad se observaron en las probetas que presentan una mayor fracción de martensita y son consistentes con el hecho de que esta fase presenta una elevada densidad de dislocaciones y una estructura fina, características ambas que favorecen el ensanchamiento de los picos. Las probetas enfriadas a 70°C/h presentaron anchos a altura mitad visiblemente menores, en coincidencia con la mayor fracción de ferrita que se observó en ambos casos. El menor ancho a altura mitad registrado corresponde a la muestra sometida al tratamiento C100E70, que presentó ~30,7% de ferrita.

El pico (110) de la matriz F/M presenta en todos los casos un “hombro” en su flanco izquierdo, que está asociado a otras fases -principalmente el pico (111) de la austenita, aunque también puede enmascarar picos de segundas fases precipitadas -. Dada la baja relación señal/ruido de este hombro, sólo se realizará un análisis cualitativo del mismo.

Las probetas enfriadas a 170°C/h -C1E170 y C100E170- presentaron un pico (111) relativamente definido. En ambos casos, el hombro pudo ser satisfactoriamente modelado con dos perfiles de Voigt. Esto es evidencia de una baja pero no despreciable fracción de austenita retenida y es consistente con la elevada fracción de martensita presente en estas probetas.

Por otro lado, los hombros del pico (110) de las probetas enfriadas a 70°C/h se presentan de una forma mucho menos definida. En el caso de la probeta sujeta al tratamiento C1E70, el pico (111) es notoriamente menos intenso que el observado en el caso de las probetas enfriadas a 170°C/h; en el caso de la probeta sometida al tratamiento C100E70, el hombro del pico (110) fue aún menor. Estas observaciones señalan una menor fracción de austenita retenida, en concordancia con la mayor fracción de ferrita en ambas probetas con respecto a la de las probetas enfriadas a 170°C/h.

6.3.5 Espectroscopía Mössbauer

En primer lugar, puede destacarse que se establecieron procedimientos para la obtención de probetas para ensayos de espectroscopía Mössbauer a partir del desbaste de probetas de

dilatometría (cilindros de 10 mm de longitud por 4 mm de diámetro). Si bien el procedimiento resultó adecuado para la caracterización por esta técnica, debe ser refinado con vistas a obtener una mejor relación señal – ruido. En particular, debe asegurarse la ausencia de facetas a lo largo de todo el proceso de desbaste.

Los espectros Mössbauer se ajustaron con 5 subespectros (sextetos) que dan cuenta de los distintos entornos ferromagnéticos del Fe en la matriz F/M. Además, en el caso de las muestras C1E170, C1E70 y C100E170 se adicionó un sexteto característico de segundas fases precipitadas. También se consideró un subespectro de carácter paramagnético (doblete) que se asigna a la austenita retenida.

Dadas las bajas concentraciones de C del acero P91, la técnica no puede distinguir entre martensita y ferrita [41], razón por la cual en el presente análisis se hace referencia a una matriz F/M.

En ausencia de impurezas, el espectro del hierro metálico (BCC) presenta un $B_{hf} = 33,1$ T y CI y CC nulos. El valor de los parámetros hiperfinos puede variar si algunos átomos de Fe son sustituidos en la red por átomos de aleantes [42]. En el presente caso, el Cr que es el aleante principal (~9%), posee una alta probabilidad de sustituir al Fe debido a sus radios atómicos similares. Por otra parte, al ser el Cr no magnético, provoca una disminución en el valor de B_{hf} medido cuando sustituye al Fe. De hecho, en los ajustes se observan distintos sitios de Fe (M1-M5) asignados a la matriz, que se corresponden con entornos con distintos contenidos de Cr. Se observa una tendencia decreciente de B_{hf} desde M1 a M5, lo cual indica entornos cada vez más ricos en Cr a medida que disminuye el valor de campo magnético hiperfino.

El sexteto adicional, con B_{hf} del orden de 23 T, minoritario frente a la fracción en volumen de la matriz (~3%) y presente sólo en las muestras C1E170, C1E70 y C100E170, posee parámetros hiperfinos compatibles con carburos de tipo cementita aleada $-(FeCr)_3C-$ [43]. Este resultado es muy interesante, ya que, si bien esta fase no pudo ser detectada mediante el análisis de difracción de rayos X, las micrografías por FEG-SEM (5.3.3.1) mostraron claras evidencias de precipitados con tamaños y morfologías propias de cementita aleada [17][40][44].

La austenita, fase cúbica y paramagnética representada por un singulete [45], puede distinguirse claramente de las contribuciones ferromagnéticas de la matriz y los precipitados de tipo cementita aleada (sextetos), permitiendo una estimación de fracción en volumen presente en los espectros. Si bien la presencia de algunos tipos de precipitados paramagnéticos podría quedar enmascarada por el subespectro correspondiente a la austenita, su contribución sería ínfima y puede ser desestimada.

Las probetas enfriadas a mayor velocidad presentaron una elevada fracción de austenita retenida, de alrededor del 8% para el tratamiento C1E170 y 7% para el C100E170. Por otra parte, aquellas probetas que experimentaron una mayor transformación a la ferrita exhibieron fracciones de austenita retenida visiblemente menores (3% para C1E70 y 2% para C100E70). Este resultado es lógico debido a que, de acuerdo a lo discutido más arriba, la nucleación y crecimiento de la ferrita comportan simultáneamente la precipitación de carburos o carbonitruros de diversa naturaleza; así, una fracción no menor de C es retirada de la matriz

austenítica, lo que disminuye su estabilidad. En igual sentido esta observación podría asociarse al aumento de la temperatura M_s , según lo presentado en la sección (1.1.5).

Estas observaciones están en acuerdo con todos los resultados discutidos en esta sección y brindan una estimación acertada de la fracción de austenita retenida que no pudo obtenerse mediante el análisis del pico (111) de los diagramas de DRX. La presencia de esta fase en los espectros Mössbauer es tan clara y evidente que permite su cuantificación.

Capítulo 7: Conclusiones

- Se observó un comportamiento anómalo de las curvas de dilatometría, asociado a la transformación magnética del material. Este comportamiento, caracterizado por un apartamiento del régimen lineal -contracción- y una posterior recuperación -expansión- relaciona el calor absorbido durante la transformación con la capacidad de control del ciclo térmico por parte del dilatómetro. Su análisis permitiría una estimación rápida de la temperatura de Curie del material.
- Se observó crecimiento anormal de grano austenítico en probetas calentadas por efecto inductivo-resistivo a velocidades mayores o iguales a 50°C/s . Cualitativamente, el efecto de este fenómeno en la cinética de una transformación isotérmica posterior se manifestó como un apartamiento, en las últimas instancias de la transformación, del comportamiento sigmoideo predicho por la expresión de JMAK [6] para una matriz de tamaño de grano homogéneo.
- En todos los ciclos térmicos en los que las probetas fueron austenizadas y posteriormente enfriadas dentro del rango de velocidades $[170 - 70]^\circ\text{C/h}$ se obtuvieron microestructuras ferrítico-martensíticas. Esto corrobora los resultados obtenidos en trabajos previos realizados en el grupo de investigación en el que se desarrolló este trabajo [19][22].
- Se observó, en general, que el incremento en la velocidad de calentamiento a la austenita produjo un aumento en las temperaturas de transformación de martensita revenida a austenita (A_{c1} y A_{c3}), un incremento en la fracción transformada a la ferrita durante el enfriamiento posterior -frente a las mismas condiciones de calentamiento-, un aumento de la temperatura de inicio de transformación a la martensita (M_s) y una posible disminución de la temperatura de inicio de transformación a ferrita más carburos (A_{f3}).
- El incremento en la fracción transformada a ferrita durante el enfriamiento, consecuencia de la mayor velocidad de calentamiento, fue un resultado no esperado -se esperaba que la disminución en la densidad de sitios de nucleación producida por el crecimiento anormal de grano, diese lugar a una menor nucleación de ferrita-. Este resultado podría deberse a un fenómeno cinético no considerado hasta ahora, y relacionado con posibles cambios químicos en la matriz austenítica.

- En cambio, la disminución de la temperatura de inicio de transformación a ferrita más carburos corroboró un resultado esperado debido a la menor densidad de sitios de nucleación producida, a su vez, por el crecimiento anormal de grano. Si bien la tendencia fue observada, se requiere una mayor estadística para arribar a una conclusión certera.
- Se deconvolucionaron satisfactoriamente las contribuciones $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ de los picos de difracción de rayos X de la matriz, que presentaban una superposición completa debido al ensanchamiento propio de las líneas de la fase martensita. A partir de lo anterior, se determinaron los anchos aparentes de los picos de la matriz para muestras con distinta fracción de fases martensítica y ferrítica, observándose un buen acuerdo con los valores esperados desde el punto de vista cualitativo.
- Los ensayos por espectroscopía Mössbauer permitieron determinar la fracción de sitios de hierro correspondientes a austenita retenida. Esta fracción se estimó en un 7% y 8% para las probetas C1E170 y C100E170 y en 3% y 2% para las probetas sometidas a los tratamientos C1E70 y C100E70.
- Se detectó la presencia de cementita aleada $(FeCr)_3C$ mediante espectroscopia Mössbauer.
- Se establecieron procedimientos para la obtención de láminas delgadas aptas para ser caracterizadas por espectroscopía Mössbauer.

Capítulo 8: Bibliografía

- [1] R. Honeycombe, *Steels: Microstructure and properties*, 2da Ed, Butterworth Heinemann, 2006.
- [2] ASM Metals Handbook, *Alloy phase diagrams*, ASM International Materials Park, Ohio, Vol.3, 1985.
- [3] Calphad, URL: <http://www.calphad.com/iron-chromium.html>
- [4] D. A. Porter, et al., *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, 2Ed, 1992.
- [5] K. W. Andrews, et al., *Empirical formulae for the calculation of some transformation temperatures*, Journal of the Iron and Steel Institute 1965; 203: 721-727.
- [6] M. Avrami, *Kinetics of Phase Change. I General Theory*, The Journal of Chemical Physics 1939; 7(12):1103-1112.
- [7] *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*, Generation IV International Forum, 2002.
- [8] T. Abram, et al., *Generation IV Nuclear Power: A Review of the State of the Science*, Energy Policy 2008; 36:4323-4330.
- [9] L. K. Mansur, et al., *Materials needs for fusion, Generation IV fission reactors and spallation neutron sources – similarities and differences*, Journal of Nuclear Materials 2004;329-333:166-172.
- [10] P. Yvon, et al., *Structural Materials Challenge for Advanced Reactor Systems*, Journal of Nuclear Materials 2009; 385:217-222.
- [11] R. L. Kluhe, et al., *Ferritic/Martensitic Steels for Next Generation Reactors*, Journal of Nuclear Materials 2007; 371:37-52.
- [12] K. L. Murty, et al., *Structural Materials for Gen-IV Nuclear Reactors: Challenges and Opportunities*, Journal of Nuclear Materials 2008; 383:189-195.
- [13] R. L. Kluhe, et al., *Elevated Temperature Ferritic and Martensitic Steels and their Application to Future Nuclear Reactors*, International Materials Reviews 2005; 50(5):287-312.
- [14] ASM Specialty Handbook, *Heat Resistant Materials*, ASM International Materials Park, Ohio, 1985.
- [15] A. Czyrska-Filemonowicz, et al., *Modified 9% Cr steels for advanced power generation: microstructure and properties*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 2006; 9(2):43-48.
- [16] V. A. Yardley, et al., *Magnetic Detection of Microstructure Change in Power Plant Steels* [Tesis], Phase Transformations & Complex Properties Research Group, University of Cambridge, 2003.
- [17] N. Zavaleta Gutiérrez, et al., “Estudio del proceso de crecimiento heterogéneo de grano austenítico en aceros martensíticos 9% Cr”, Tesis de Doctorado, UNSAM-CNEA, Pcia. Bs. As, Argentina, 2010.
- [18] J. Hald, et al., *Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels*, International Journal of Pressure Vessels and Piping 2008; 85:30–37.
- [19] M. L. Garibaldi, et al., *Comportamiento en transformación y caracterización de aceros de alta temperatura para reactores nucleares avanzados: Aceros ASTM A335 P91* [Tesis], ITJS, CNEA/UNSAM, 2016.
- [20] K. Haarmann, *The T91/P91 Book*, Vallourec & Mannesmann Tubes 2002, Ed.2.
- [21] A. Danon, et al., *Heterogeneous austenite grain growth in 9Cr martensitic steels: influence of the heating rate and the austenitization temperature*, Materials Science and Engineering 2003; A348:122-132.
- [22] D. A. Carrizo, et al., *Comportamiento en transformación y caracterización de aceros de alta temperatura para reactores nucleares avanzados* [Tesis], ITJS, CNEA/UNSAM, 2012.
- [23] Dong-Wu Su, et al., *Dilatometric analysis of austenite decomposition considering the effect of non-isotropic volume change*, Acta Materialia 2007; 55:2659–2669.
- [24] Hong-Seok Yang, et al., *Uncertainties in dilatometric determination of martensite start temperature*, Materials Science and Technology 2007; 23(5):556-560.
- [25] P. J. Goodhew, *Light and Electron Microscopy, Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 325–331.
- [26] G. F. Vander Voort, *Light Microscopy, Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 332–354.
- [27] H. E. Exner and S. Weinbruch, *Scanning Electron Microscopy, Metallography and Microstructures*, Vol 9, ASM Handbook, ASM International, 2004, p. 355–367.
- [28] M. Ipohorsky, *Microscopía Electrónica de Barrido, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales*, ITJS, CNEA/UNSAM (2014).
- [29] J. D. Hermida, et al., *Difracción de Rayos X, apuntes de la Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales*, ITJS, CNEA/UNSAM (2014).
- [30] G. J. Long, et al., *The ideal Mössbauer Effect Absorber Thickness*, Mössbauer Effect Reference and Data Journal 1983; 6(2):42-49.
- [31] A. Das, et al., *Analysis of deformation induced martensitic transformation in stainless steels*, Materials Science and Technology 2011; 27(1):366-370.
- [32] J. J. Moré, et al., *The Levenberg-Marquardt Algorithm: Implementation and Theory*, Springer 2006, Numerical Analysis; 630:105-116.

- [33] Origin 2016 (64-bit), Copyright (c) 1991-2015 OriginLab Corporation.
- [34] GIMP, GIMP, v.2.8.16; URL: <https://www.gimp.org/>
- [35] Image J, National Institute of Health, USA, v.1.50i; URL: <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [36] OCTAVE, GNU OCTAVE, v.4.0.3; URL: <https://www.gnu.org/software/octave/>
- [37] R. A. Brand, et al., WinNormos for Igor v.2010, Wavemetrics; URL: <http://www.wissel-gmbh.de>.
- [38] P. Reynoso Peitsch, et al., *Comparative study of 9%Cr martensitic-ferritic steels using differential scanning calorimetry*, Procedia Materials Science 2015; 9:514-522.
- [39] G. Mohapatra, et al., *A temperature correction procedure for temperature inhomogeneity in dilatometer specimens*, Thermochimica Acta 2007; 453:57–66.
- [40] C. Hurtado-Noreña, et al., *Evolution of Minor Phases in a 9PctCr Steel: Effect of Tempering Temperature and Relation with Hydrogen Trapping*, Metallurgical and Materials Transaction 2015; 46A:3972-3988.
- [41] M. Ron, et al., Structure of Martensite, Journal of Applied Physics 1967; 38: 590-594.
- [42] G. K. Wertheim, et al., Range of the Exchange interaction in iron alloys, Physical Review Letters 1964; 12(1):24-27.
- [43] G. Principi, et al., *Mössbauer Analysis of Carbides Extracted from Heat-Treated Alloy-Steels*, Gazzetta Chimica Italiana 1983; 113:281-284.
- [44] W. B. Jones, et al., Microstructural Evolution of Modified 9Cr-1Mo Steel, Metallurgical and Materials Transaction 1991; A22:1094-1098.
- [45] A. Mijovilovich, et al., *Mössbauer study of the retained austenitic phase in multiphase steels*, Materials Science and Engineering 2000; A283:65-69.