



## CARACTERIZACIÓN HIPERFINA DE UN ACERO P91 SOMETIDO A CICLOS DE ENFRIAMIENTO A DISTINTAS VELOCIDADES

L. L.García<sup>1</sup>; C.A. Danon<sup>2</sup>; C. P.Ramos<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Facultad de Ciencias Naturales y Exactas (UBA-FCNyE), C.A.B.A., Argentina. [luciolgarcia@gmail.com](mailto:luciolgarcia@gmail.com)

<sup>2</sup>Gerencia Materiales, CNEA. San Martín, Bs. As. Argentina. [danon@cnea.gov.ar](mailto:danon@cnea.gov.ar)

<sup>3</sup>Gerencia Investigación y Aplicaciones, CNEA, CONICET.San Martín, Bs. As. Argentina. [ciramos@cnea.gov.ar](mailto:ciramos@cnea.gov.ar)



Lucio Lorenzo García

Estudiante de quinto año en la carrera de Ciencias Físicas en la Universidad de Buenos Aires.

Participación como jurado corrector en la IX OLIMPIADAS METROPOLITANAS DE FÍSICA. Mención Especial, en el 6° Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales.

### RESUMEN

*El diagrama de Transformación en Enfriamiento Continuo del acero ASTM A335 P91 presenta a bajas temperaturas dos dominios microestructurales básicos, ferrítico y martensítico, cuyos límites dependen de las condiciones de enfriamiento a partir de la austenita como fase madre. En ciertas condiciones y para un determinado rango de composiciones químicas, la transformación martensítica puede no completarse en un 100% causando una microestructura final que presenta un porcentaje no despreciable de la fase **austenita retenida** en forma metaestable.*

*En el presente trabajo se determinó la presencia de austenita retenida a temperatura ambiente, luego de someter muestras de un acero de tipo P91 a programas térmicos que incluyeron etapas de enfriamiento continuo a distintas velocidades (entre 90 y 160 °C/h), partiendo del campo austenítico. Para caracterizar las muestras se midieron los parámetros hiperfinos mediante **Espectroscopía Mössbauer** y los resultados se complementaron con un análisis por difracción de rayos X y observaciones por microscopías óptica y electrónica de barrido. En particular, la Espectroscopía Mössbauer es útil en cuanto a la capacidad de detección de fases minoritarias; además puede distinguir martensita o ferrita de austenita, debido a sus patrones hiperfinos característicos marcadamente diferentes (magnético y paramagnético, respectivamente), con mayor precisión que otras técnicas. A partir de los resultados Mössbauer se pudo estimar la fracción de austenita retenida para las distintas velocidades de enfriamiento y se detectó la presencia de precipitados de tipo  $(Fe, Cr)_3C$ ; además se determinaron los distintos entornos atómicos del Fe debido a la sustitución de Cr como aleante mayoritario en este tipo de aceros.*

### ABSTRACT

*The Continuous Cooling Transformation diagram of the ASTM A335 P91 steel presents two basic microstructural domains at low-temperatures: ferritic and martensitic; their limits depend on the cooling conditions from the austenite as the mother phase. For particular conditions and a certain range of chemical compositions, the marten-*



sitic transformation could not be completely fulfilled, causing a non-negligible percentage of the metaestable **retained austenite** phase in the final microstructure. In the present work the presence of the retained austenite at RT was determined after exposing the samples of the P91 steel to thermal programs that included continuous cooling stages at different rates (between 90 and 160 °C/h), starting from the austenitic field. For the characterization the hyperfine parameters were measured by **Mössbauer Spectroscopy (MES)** and the results were complemented by an X-ray diffraction analysis and observations from optical and scanning electron microscopy. Particularly **MES** is very useful in terms of the capacity to detect minor phases; besides it can distinguish between martensite or ferrite from austenite, due to their markedly different characteristic hyperfine patterns (magnetic and paramagnetic, respectively), more accurately than other techniques. From the **MES** results it was possible to estimate the retained austenite fraction for the diverse cooling rates as well as to determine the presence of precipitates of the  $(Fe, Cr)_3C$  type; In addition, the different environments of the Fe atoms were determined due to the substitution of Cr as a major alloy in this type of steels.

## INTRODUCCIÓN

Con el desarrollo de una nueva generación de reactores nucleares conocida como "Generación IV", que posibilitan la producción de energía de manera más eficiente y limpia, surgen nuevas problemáticas asociadas a condiciones de servicio más exigentes para sus componentes. En particular, los aceros del tipo ASTM A335 P91 han sido seleccionados como candidatos para conformar algunos de esos componentes, debido a sus buenas propiedades de tenacidad, resistencia al creep y a la corrosión a altas temperaturas (hasta 650°C).

El diagrama de Transformación en Enfriamiento Continuo del acero ASTM A335 P91 [1] exhibe a bajas temperaturas dos dominios microestructurales básicos –martensita y ferrita– que están delimitados por las velocidades críticas para la formación de microestructuras completamente martensítica y completamente ferrítica respectivamente. Por su parte, las temperaturas  $M_s$  y  $M_f$  dan cuenta del comienzo y fin de la transformación martensítica. Según las condiciones de enfriamiento, a partir de la fase madre (austenita), pueden obtenerse ferrita, martensita o, en el dominio intermedio de velocidades de enfriamiento, una mezcla de ambas. Sin embargo, para ciertos ciclos térmicos o para un determinado rango de composición química, la transformación martensítica puede no completarse y así la microestructura final presenta una fracción de la fase austenita retenida (AR) en forma metaestable. Esta AR podría transformarse en martensita durante el revenido quedando una matriz de mar-

tensita revenida con regiones aisladas de martensita sin revenir (o bien con un revenido inhomogéneo), perjudicando así las propiedades mecánicas del acero.

En el presente trabajo se realizó un análisis del acero ASTM A335 P91 sometido a programas térmicos con enfriamiento continuo a distintas velocidades (90°C/h, 140°C/h y 160°C/h), partiendo del campo austenítico. Estas velocidades se eligieron sobre la base de trabajos previos buscando ampliar la información disponible [2-3] y para complementar el rango de velocidades de enfriamiento estudiado en el trabajo T07.04 presentado en este Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales.

Dado que, como se mencionó anteriormente, la AR es una fase no deseada en este tipo de aceros, es importante detectar su presencia. Muchas veces su determinación por difracción de rayos X (DRX) se torna dificultosa, y es por ello que en este trabajo se propone a la Espectroscopía Mössbauer como técnica para revelar inequívocamente su existencia. La Espectroscopía Mössbauer (MES) puede discriminar claramente entre las fases que componen la matriz de estos aceros (martensita y/o ferrita) y la austenita. Los patrones hiperfinos en el primer caso corresponden a sextetos, consecuencia del comportamiento magnético de esas fases; en cambio la austenita presenta un singulete revelando su carácter paramagnético.

Los resultados obtenidos se complementaron con un análisis mediante difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido con

cañón de emisión por campo (FEG-SEM por sus siglas en inglés).

## METODOLOGÍA

### Experimental

El material de partida es un acero ASTM A335 P91, normalizado a 1060°C durante 20 min y revenido a 780°C durante 40 min., cuyos aleantes principales en % en peso son: 0.1 C, 8.37 Cr, 0.88 Mo, 0.36 Mn, 0.014 P, 0.001 S, 0.24 Si, 0.06 N, 0.075 Nb, 0.004 Ti, 0.211 V.

Se cortaron 3 probetas (25 x 4 x 4 mm) del material que fueron austenizadas a una temperatura de 1050°C durante 30 min y luego enfriadas a distintas velocidades ( $V_{enf}$ : 160 °C/h, 140 °C/h y 90 °C/h). Dichos ciclos se realizaron en un dilatómetro Adamel DHT 60 con horno tubular, bajo vacío mejor que  $10^{-5}$  Torr.

Para caracterizar la microestructura de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido con cañón de emisión por campo marca Carl Zeiss NTS modelo SUPRA 40. Además se llevó a cabo un análisis mediante DRX con un difractómetro Panalytical Empyrean, utilizando radiación de  $\text{CuK}\alpha$  (cuya longitud de onda era  $K_{\alpha 1}=1.54060 \text{ \AA}$  y  $K_{\alpha 2}=1.54443 \text{ \AA}$ ). Este equipo cuenta con un detector ultra-rápido (PixCel), filtro de Ni y monocromador plano de grafito. Los barridos en  $2\theta$  se realizaron entre 35° y 120°, con un paso de 0.026°.

Los difractogramas obtenidos fueron ajustados con el programa PCW 2.4 (Powder Cell for Windows) utilizando como entrada parámetros cristalográficos existentes en la literatura [4]. Se calibró la función instrumental con un patrón de Si.

Para realizar el ajuste se hicieron hipótesis respecto del ancho de los picos de martensita y de ferrita. Dichas asunciones fueron necesarias en razón de la baja tetragonalidad de la fase martensítica en el acero estudiado: debido a ello, en los casos de una estructura "mixta" (martensita-ferrita) de la matriz los picos del difractograma correspondientes a ambas fases sufren una superposición casi total, y esto dificulta su separación. Inversamente, un mayor contenido de C en el acero implicaría una mayor diferencia en los parámetros de red entre ferrita y martensita y una probabilidad mayor de separarlos.

Para la caracterización por MES se cortaron láminas de las probetas y se las desbastó

con papeles abrasivos de mallas 220, 320, 400 y 600, hasta llevarlas a un espesor de 100  $\mu\text{m}$  aproximadamente. Los espectros Mössbauer fueron adquiridos en geometría de transmisión con aceleración constante, utilizando una fuente de  $\text{Co}^{57}$  en matriz de Rh. Las mediciones fueron realizadas en un rango de velocidades entre -10 y 10 mm/s a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### FEG-SEM

Mediante el análisis de las micrografías se pudieron determinar las fases presentes en cada una de las muestras.

En la Figura 1 se observa que la muestra enfriada a 160 °C/h presenta una microestructura dominada principalmente por listones de martensita con algunos nódulos de ferrita y carburos diseminados. Lo mismo se observa en la micrografía correspondiente a la muestra enfriada a 140 °C/h. En la muestra enfriada a 90 °C/h, por el contrario, se evidencia un claro aumento de las zonas ferríticas, como se aprecia en la Figura 2.

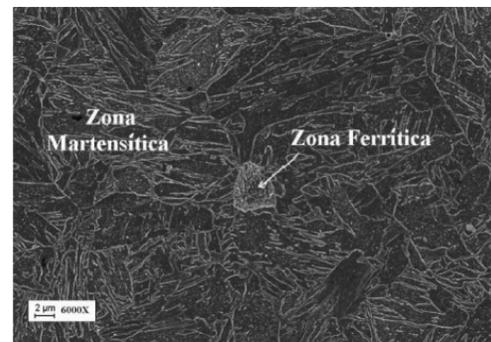


Figura 1. Micrografía para la muestra enfriada a 160°C/h, aumento 6000X.

Aumentando las micrografías se observan precipitados con distintos tamaños y morfologías dentro de las zonas ferríticas y martensíticas. En particular, en las regiones martensíticas se aprecian bastoncillos orientados con direcciones preferenciales, que podrían corresponder a carburos de estequiometría  $\text{M}_3\text{C}$  (donde M representa algún átomo metálico o la mezcla de varios, en nuestro caso, Fe y/o Cr).

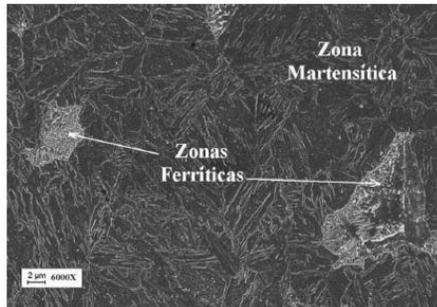


Figura 2. Micrografía para la muestra enfriada a 90°C/h, aumento 6000X.

**DRX**

En la Figura 3 se presenta el ajuste para la muestra enfriada a 140°C/h que denota una matriz predominantemente martensítica con baja proporción de ferrita y algo de AR. Las hipótesis consideradas para el ajuste sobre la base de las explicaciones dadas en 2.1 se manifestaron en los anchos aparentes asignados a las fases componentes de la matriz. Dado que la ferrita es una fase libre de deformación y posee cantidades pequeñas de dislocaciones, su ancho aparente es comparable con el de la muestra utilizada como referencia; por esta razón se decidió fijar el ancho de la ferrita en el valor obtenido para la calibración con el patrón de Si y se ajustó el ancho de la martensita (fase deformada) y con gran cantidad de dislocaciones).

El área relativa de los picos es proporcional al porcentaje de fase que posee la muestra; sin embargo, al no poder definir un ancho real para los picos de cada una de las fases, los porcentajes obtenidos no resultan del todo precisos, y sólo brindan una idea cualitativa de sus proporciones relativas.

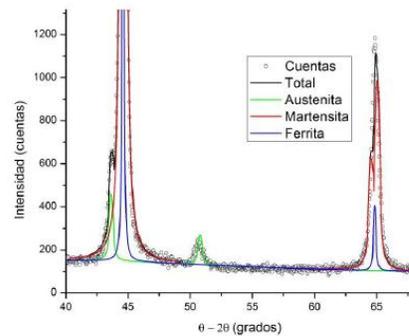


Figura 3. Ejemplo de ajuste, para la muestra enfriada a 140°C/h, para  $40^\circ \leq \theta \leq 68^\circ$ .

Como se muestra en la Figura 4, se observó que, al igual que la muestra enfriada a 140°C/h, la enfriada a 160°C/h es mayoritariamente martensítica con una baja proporción de ferrita y posee además una fracción de AR.

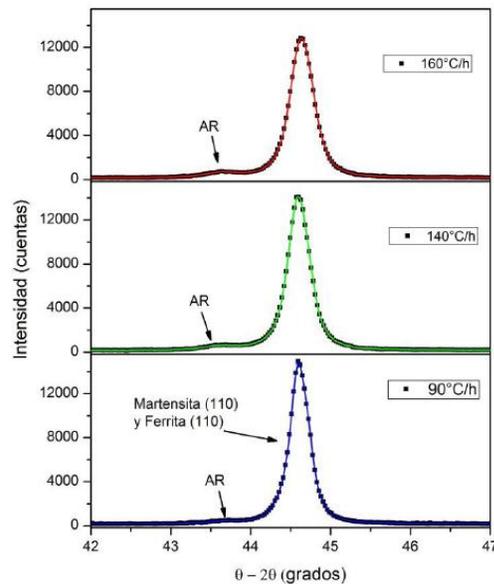


Figura 4. Picos (110) correspondientes a la fase martensítica, y (110) de la fase ferrítica, para los difractogramas de las muestras enfriadas a 160, 140 y 90°C/h respectivamente,  $42^\circ \leq 2\theta \leq 47^\circ$ .

En la muestra enfriada a 90°C/h se manifiesta un aumento de la fase ferrítica, resultado que es coherente con el obtenido mediante FEG-SEM, al mismo tiempo que se aprecia una disminución de la fracción de AR.

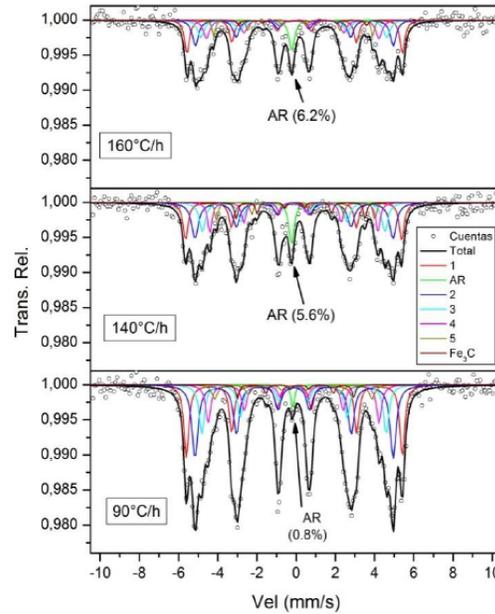
Debido a la baja intensidad y al ensanchamiento de los picos correspondientes a la austenita, el análisis mediante DRX se torna dificultoso a la hora de cuantificar esta fase. Por este motivo, se realizó entonces un análisis mediante MES.

**MES**

Para el ajuste de los espectros, la matriz ferrítico-martensítica fue modelada con cinco subespectros que denotan los distintos entornos de un átomo de Fe debido a la concentración local delaleante mayoritario (Cr). Cada uno de ellos está representado por un sexteto con valores de corrimiento isomérico y corrimiento cuadrupolar próximos a cero, y con un campo magnético hiperfino que disminuye a medida que aumenta la cantidad de átomos de Cr que sustituyen a los de Fe en la red. Se distinguió además un sexteto propio de carburos de carácter magnético de tipo (Fe,Cr)<sub>3</sub>C [5, 6].

Por otra parte, enfocando hacia nuestro objetivo principal, y a pesar de la complejidad que surge del ajuste de la matriz y de los precipitados de tipo cementita, se observó claramente un singulete en cada una de las muestras estudiadas, como se aprecia en la Figura 5. La presencia de este subespectro se atribuye a la AR en la muestra [7].

Al igual que para los difractogramas de rayos X, el área relativa de cada subespectro Mössbauer se relaciona con la abundancia relativa de cada tipo de entorno de los átomos de Fe en la muestra. En particular, puede obtenerse la fracción en volumen de la AR; así, se pudo apreciar que dicha fracción en volumen aumentó para las muestras con enfriamiento rápido como se aprecia en la Tabla 1, constatándose la tendencia cualitativa que se desprende de los resultados obtenidos mediante DRX.



**Figura 5.** Ajuste de los espectros Mössbauer para las muestras enfriadas a 160, 140 y 90°C/h respectivamente. Se observa que disminuye el % de austenita retenida (AR) para la velocidad de enfriamiento más lenta. Los subespectros: 1, 2, 3, 4 y 5, representan la matriz de la muestra.

**Tabla 1.** Fracciones relativas obtenidas mediante MES para AR.

160 °C/h	140 °C/h	90 °C/h
(6,2 ± 0,7)%	(5,6 ± 0,4)%	(0,8 ± 0,2)%

**CONCLUSIONES**

La técnica de DRX sirvió para identificar la AR, sin embargo, resultó ineficaz a la hora de cuantificarla. Por este motivo, se tuvo que optar por un mejor método, que resultó ser la Espectroscopía Mössbauer.

Utilizando esta técnica, se logró cuantificar la AR para láminas delgadas (~100 µm de espesor), obteniéndose como resultado: (6,2 ± 0,7)% para 160°C/h, (5,6 ± 0,4)% para 140°C/h y (0,8 ±



0,2)% para 90°C/h. Complementando, de esta manera, la bibliografía mencionada.

A su vez, la disminución de la fracción de AR, conforme disminuye la velocidad de enfriamiento, sugiere una posible desestabilización de la fase austenítica a temperaturas por encima de  $M_s$ . Dicha desestabilización estaría relacionada con un mayor tiempo de permanencia en ese intervalo de temperaturas, para velocidades de enfriamiento más lentas.

La detección y cuantificación exitosa de la AR, mediante MES, es un resultado importante, ya que la presencia de esta fase representa un factor potencial de deterioro en los componentes de reactores nucleares de Generación "IV".

## REFERENCIAS

- [1] The T91/P91 Book, Vallourec & Mannesmann Tubes, France (1999).
- [2] M. L. Garibaldi, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA (2016).
- [3] D. A. Carrizo, Tesis de Maestría en Ciencia y Tecnología de Materiales, Instituto Sabato, UNSAM-CNEA (2012).
- [4] Pearson's Crystal Data, Crystal Structure Database for Inorganic Compounds by P. Villars, K. Cenzual (Editors), ASM International (2007).
- [5] G. Principi, R. Frattini, M. Magrini, Gazz. Chim. Ital. **113** (1983), 281.
- [6] M. Ron, Z. Mathalone, Phys. Rev. B, **4** (1971) 774-777.
- [7] S. Skrzypek, E. Kolawa, J. A. Sawicki, T. Tyliczak, Mater. Sci. Eng. **66** (1984), 145-149.