

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

*Aplicación de tratamientos térmicos en un acero tipo JRQ y
evaluación de sus propiedades mecánicas*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA

Lizandra Sarahi Ovando Ramírez

DIRIGIDA POR:

Dr. Gonzalo Martínez Barrera

Dra. Aida Liliana Medina Almazán

Toluca, Estado de México, 2016

Índice

Capítulo 1 Introducción	6
1.1 Introducción	7
1.2 Objetivo	8
1.3 Metas	8
1.4 Hipótesis	9
Capítulo 2 Estudio Bibliográfico	¡Error! Marcador no definido.
2.1 Introducción	11
2.2 Descripción de acero JRQ.....	11
2.3 Efectos de la radiación neutrónica en acero de vasija de reactores nucleares	12
2.4 Influencia de elementos de aleación en aceros de vasija.....	14
2.5 Propiedades mecánicas en aceros.....	14
2.5.1 Propiedades mecánicas de tensión	15
2.5.2 Microdureza	16
2.5.3 Correlación entre propiedades mecánicas de tensión con microdureza.....	17
2.6 Aleación Hierro-Carbono	18
2.7 Tratamientos térmicos en aceros.....	19
2.8 Endurecimiento.....	20
2.8.1 Endurecimiento por solución sólida	20
2.8.2 Endurecimiento por precipitación	20
2.9 Caracterización microestructural	21
2.9.1 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos-X.....	22
2.9.2 Difracción de Rayos X.....	23
9.3 Microscopia Electrónica de Barrido.....	26
9.4 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	27
9.4.1 Formación de imágenes y patrones de difracción	28
9.4.2 Apertura de área Selecta	29
9.4.3 Técnica de Campo Claro y Campo Oscuro	29
Capítulo 3 Metodología	30
3.1 Introducción	31
3.2 Obtención de muestras de acero JRQ.....	32
3.3 Preparación de muestras de acero JRQ.....	33
3.3.1 Muestras de referencia.....	33

3.3.2	<i>Muestras de referencia para MHv, DRX y MEB</i>	34
3.3.3	<i>Muestras de referencia para MET</i>	35
3.4	<i>Tratamientos térmicos de revenido</i>	36
3.5	<i>Muestras con tratamiento térmico de revenido</i>	37
3.7	<i>Caracterización de Muestras</i>	38
3.7.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	38
3.7.2	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	38
3.7.3	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	39
<i>Capítulo 4 Resultados y Discusión</i>		40
4.1	<i>Introducción</i>	41
4.2	<i>Microestructura de acero JRQ</i>	41
4.3	<i>Microdureza Vickers</i>	41
4.4	<i>Propiedades Mecánicas de Tensión</i>	44
4.5	<i>Caracterización de Muestras</i>	47
4.5.1	<i>Difracción de Rayos X</i>	47
4.5.2	<i>Microscopia Electrónica de Barrido</i>	50
4.5.3	<i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	53
<i>Capítulo 5 Conclusiones</i>		59
<i>REFERENCIAS</i>		60

Índice de Figuras

Figura 2:1 Esquema de mecanismo de daño por neutrones	14
Figura 2:2 Curva típica de esfuerzo-deformación de aceros	16
Figura 2:3 Esquema de la obtención del número de Microdureza Vickers a): Indentación Vickers y b) Medición de diagonales	17
Figura 2:4 Curva de enfriamiento del hierro	19
Figura 2:5 Efectos de la interacción de un haz de electrones con la materia	22
Figura 2:6 Esquema de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X	23
Figura 2:7 Esquema de la interacción de un haz de rayos x con los planos de una red cristalina	24
Figura 2:8 Esquema de funcionamiento de un MEB	27
Figura 2:9 Esquema de funcionamiento de un MET	28
Figura 2:10 Modos de operación del MET: a) modo imagen y b) modo difracción	29
Figura 3:1 Diagrama general del proceso experimental para la caracterización de acero JRQ sometido a diferentes tratamientos térmicos	32
Figura 3:2 Obtención de muestras de acero JRQ a partir de un bloque de acero 8JRQ34 para su caracterización por: a) MHv, DRX y MEB; b) y c) TEM	33
Figura 3:3 Preparación de muestra de referencia de acero JRQ para su caracterización por MHv, DRX y MEB	35
Figura 3:4 Preparación de muestra de referencia de acero JRQ por medio de electropulido para su caracterización por MET	36
Figura 4:1 Microestructura del acero JRQ	41
Figura 4:2 Evolución de microdureza vickers en ferrita y bainita del acero JRQ en función del tiempo de tratamiento térmico: a) Tratamiento térmico a 450°C; b) Tratamiento térmico a 500°C; y c) Tratamiento térmico a 550°C	43
Figura 4:3 Difractogramas de rayos x y coeficiente de textura de acero JRQ sometido a tratamientos térmicos de revenido: a) 450°C; b) 500°C; y c) 550°C	48
Figura 4:4 Evolución del tamaño de grano del acero JRQ sometido a diferentes tratamientos térmicos de revenido, obtenido a partir de los difractogramas de la figura 4:3	50
Figura 4:5 Distribución de precipitados presentes en bainita del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C	51
Figura 4:6 Comportamiento de: a) Microdureza Vickers y b) Número de precipitados presentes en bainita del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C	52
Figura 4:7 Composición química de los microconstituyentes del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C: a) Bainita y b) Ferrita	53
Figura 4:8 Microestructura del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C: a) Sin tratamiento térmico, b) 30h de tratamiento, c) 500h de tratamiento y d) 1000h de tratamiento	54
Figura 4:9 Precipitados con contenido de Cu, en acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C	56
Figura 4:10 Representación gráfica de la evolución de a) Contenido de Cu en nanoprecipitados y b) Tamaño de nanoprecipitados de Cu; c) Correlación entre % en peso y tamaño de los nanoprecipitados en acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C	57
Figura 4:11 Representación gráfica de la evolución de a) Área de difusión y b) Distancia de difusión del Cobre respecto al tiempo en acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C	58

Índice de Tablas

<i>Tabla 2:1 Composición química del acero A533 grado B clase 1 (JRQ), % en peso, Bal. Fe. [2]</i>	12
<i>Tabla 2:2 Resultados de ensayo de tensión del acero JRQ [2]</i>	12
<i>Tabla 3:1 Condiciones experimentales de electropulido para obtener la muestra de referencia del acero JRQ para su caracterización por MET</i>	36
<i>Tabla 3:2 Condiciones de tratamientos térmicos de muestras acero JRQ</i>	37
<i>Tabla 3:3 Condiciones de tratamientos térmicos de cilindros de acero JRQ</i>	37
<i>Tabla 3:4 Condiciones de electropulido de muestras de acero JRQ con tratamiento térmico a 550°C</i>	37
<i>Tabla 4:1 Propiedades mecánicas de un acero de vasija A533 grado B clase 1, no irradiado e irradiado a $3.4 \times 10^{17} \text{n/cm}^2$ [24]</i>	43
<i>Tabla 4:2 Propiedades de tensión del acero JRQ obtenidas a partir de la MHv</i>	44
<i>Tabla 4:3 Resultados de ensayos de tensión y cálculo de propiedades de tensión en aceros de vasija A533 grado B clase 1 y JRQ</i>	46
<i>Tabla 4:4 Estequiometría probable de precipitados presentes en el acero JRQ sometido a tratamientos térmicos, por medio del análisis de EDS en MEB</i>	52
<i>Tabla 4:5 Estequiometría probable de precipitados presentes en el acero JRQ sometido a tratamientos térmicos, por medio del análisis de EDS</i>	55

Capítulo 1

Introducción

1.1 Introducción

El constante incremento en el consumo de energía a nivel mundial ha promovido el uso de energías alternas, entre ellas la geotérmica, eólica, hidroeléctrica, solar, biomasa y la nuclear. Esta última presenta una de las tasas más bajas de emisión de gases de efecto invernadero y el más bajo costo de producción [1]. Por esta razón a nivel mundial se está solicitando que las plantas nucleares que están por cumplir su vida de diseño, desarrollen proyectos para extender su vida operativa a largo plazo. Y para que esto suceda debe demostrarse a base de estudios, que los materiales con los cuales se manufacturan estas plantas, tengan un buen desempeño y operen de manera segura durante una operación a largo plazo.

En los reactores de las plantas nucleoelectricas el envejecimiento de algunos materiales está relacionado principalmente con la radiación neutrónica, ya que el bombardeo neutrónico al que están sometidos, causan precipitación y defectos en red cristalina que en su alta concentración conducen a la fragilización, lo que hace que las propiedades mecánicas se vean disminuidas; en los reactores uno de los componentes insustituibles, que opera a temperaturas de alrededor de $\sim 290^{\circ}\text{C}$ y que limitan su vida operativa es la vasija de presión, ya que están expuestas a radiación neutrónica. Las vasijas de los Reactores de agua en ebullición (BWR, por sus siglas en inglés) presentan una microestructura bainítica-ferrítica. Y se ha encontrado que en este tipo de aceros la composición química es un factor importante en la pérdida de propiedades mecánicas debido a la irradiación neutrónica. En el caso de los BWR con que se cuenta en México, las vasijas están construidas de acero JRQ denominado ASTM A533 grado B Clase 1 [2].

En las plantas nucleares se lleva a cabo un programa de vigilancia de las propiedades mecánicas de los materiales. Este programa consiste en introducir capsulas de probetas Charpy y de tensión (del mismo material del que ha sido fabricada la vasija), antes que el reactor inicie operaciones. Después de aproximadamente 8 y 17 años (equivalentes a 6.3 y 15.15 años a potencia total efectiva, EFPY, por sus siglas en inglés, respectivamente) de operación las cápsulas son extraídas, haciéndoles ensayos mecánicos. El sobrante de las probetas ensayadas se reintroduce dentro en el reactor, para así continuar vigilando las propiedades de los materiales en caso de una operación a largo plazo, es decir una operación más allá de la vida de diseño que es por lo general de 40 años. Es aquí en donde toma relevancia el poder predecir las propiedades mecánicas de los materiales de la vasija a partir de cantidades mínimas de material.

En los aceros de vasija de reactores nucleares, el efecto de la radiación neutrónica se manifiesta por fragilización debido a daños microestructurales al material [3], con la formación de precipitados nanométricos; la presencia de defectos como vacancias y dislocaciones; y la segregación de elementos fragilizantes como el fósforo y azufre. Por lo tanto, una componente de dichos efectos se puede simular por medio de tratamientos térmicos que promueven la formación de cúmulos o nanoprecipitados de elementos que se encuentran en solución sólida en su microestructura, ya que al incrementar la temperatura se le está suministrando energía, esto provoca que el movimiento de sus átomos aumente provocando aniquilación de dislocaciones (liberando esfuerzos), pero también la aparición de precipitados compuestos por elementos que inicialmente se encontraban en solución sólida. Las fases presentes en los aceros por lo general son metaestables (fuera del equilibrio termodinámico).

En el presente trabajo, se utilizó un acero ASTM A 533 Grado B Clase I de referencia (JRQ) para la fabricación de recipientes de presión de centrales nucleares, el cual fue proporcionado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (International Atomic Energy Agency, OIEA), este fue sometido a diversos tratamientos térmicos (con duración variable) tiene el fin de inducir precipitación en la probetas por medio de calentamiento a temperaturas menores de 550°C (para no producir cambios de fase en el acero) seguido de un enfriamiento a temperatura constante, para correlacionar las propiedades mecánicas con la microestructura presente en este caso. La microestructura se caracterizó por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX).

1.2 Objetivo

Evaluar las propiedades mecánicas del acero tipo JRQ sometido a tratamientos térmicos, mediante el análisis de su microestructura.

1.3 Metas

- Obtener muestras de un bloque de acero JRQ.
- Establecer los parámetros idóneos a seguir para los tratamientos térmicos.
- Preparar las muestras de acero JRQ para su caracterización.
- Caracterizar el acero JRQ mediante MET, MEB y DRX.

- Evaluar la microdureza de acero JRQ con y sin tratamientos térmicos.
- Calcular el grado de endurecimiento a través del cálculo de microdureza.
- Calcular los esfuerzos de tensión, a partir de los valores de microdureza.
- Comparar los resultados de microdureza y esfuerzos de acero JRQ con el acero JRQ irradiado con neutrones (reportado en literatura) y con las muestras de acero JRQ tratadas térmicamente.
- Determinar si es factible o no el modelo multiescala, a partir de la comparación obtenida en el punto anterior.

1.4 Hipótesis

Mediante la aplicación de tratamientos térmicos en el acero JRQ es posible obtener un grado de endurecimiento con valores similares a los producidos por irradiación neutrónica en este tipo de acero.

Capítulo 2

2.1 Introducción

En este capítulo se describen brevemente los conceptos fundamentales para el entendimiento del estudio de la caracterización y evaluación de propiedades mecánicas en un acero de vasija JRQ sometido a tratamientos térmicos. Se describe brevemente el proceso de fabricación de este acero, se habla de los efectos de la radiación neutrónica en los materiales cristalinos y el rol que juegan algunos elementos en la modificación de las propiedades mecánicas de aceros sometidos a radiación neutrónica, se aborda el tema de los tratamientos térmicos más frecuentes en los aceros. Finalmente se introduce a las nociones de las técnicas de caracterización que se emplearon en el presente trabajo, como son la microdureza, la microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión.

2.2 Descripción de acero JRQ

La vida de los reactores de las centrales nucleares es limitada por el envejecimiento y desgaste de sus componentes, que están sujetos al comportamiento mecánico de sus materiales, ya que el principal mecanismo que afecta a las propiedades mecánicas de los materiales de un reactor nuclear es la fragilización debido a la radiación neutrónica a la que están expuestos. Por lo que es importante tener un material de referencia para la fabricación de recipientes de presión de centrales nucleares, el cual fue presentado por el Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA), el acero ASTM A 533 Grado B Clase1 (JRQ) [2]. Este acero JRQ fue sometido los siguientes tratamientos:

- Normalizado a 900°C
- Templado a 880°C
- Revenido a 665°C durante 12 horas
- A 620°C se liberaron esfuerzos durante 40 horas

En las siguientes Tablas 2.1 y 2.2 se muestran las pruebas realizadas y reportadas en el TEC-DOC 1230, son composición química y ensayos de tensión.

Tabla 2:1 Composición química del acero A 533 Grado B Clase 1 (JRQ), % en peso, Bal. Fe. [2]

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	S	P	Cu
0.19	0.25	1.41	0.12	0.84	0.50	0.003	0.004	0.017	0.14

Tabla 2:2 Resultados de ensayo de tensión del acero JRQ [2]

Esfuerzo de Cedencia	Esfuerzo Máximo	Deformación	Reducción de área
(MPa)	(MPa)	(%)	(%)
489	638	25	77

2.3 Efectos de la radiación neutrónica en acero de vasija de reactores nucleares

En los reactores de las plantas nucleoelectricas el envejecimiento de los materiales está relacionado principalmente a la radiación neutrónica, ya que el bombardeo neutrónico al que están sometidos los materiales dentro de un reactor, hace que las propiedades se vean disminuidas; centrándonos en la vasija de presión de los reactores, que es un componente insustituible y que puede determinar vida útil de estos reactores, debemos conocer los factores que afectan a las propiedades mecánicas y que se utilizan en la evaluación de su integridad.

En los aceros de vasija de reactores nucleares, el efecto de la radiación neutrónica se manifiesta por fragilización debido a daños microestructurales al material [3], como la formación de precipitados nanométricos; la presencia de defectos como vacancias y dislocaciones; y la segregación de elementos fragilizantes como el fósforo y azufre. Siendo estos muy importantes en la degradación de las propiedades mecánicas de la vasija del reactor.

La radiación neutrónica sobre los materiales produce una alteración importante en su estructura. Esta radiación introduce una gran cantidad de defectos que incrementan la difusión de los elementos aleantes, ya sea vía vacantes o intersticiales en el material que actúan como obstáculos o barreras para el movimiento de las dislocaciones. Esto provoca un notable endurecimiento en los materiales, en detrimento de sus propiedades mecánicas. Se ha encontrado que en los aceros de vasija la composición química es un factor importante en la pérdida de propiedades mecánicas debido a la irradiación neutrónica. El proceso de endurecimiento incluye [4].

- Generación de defectos de la red cristalina en desplazamientos de cascadas, los defectos primarios se presentan de forma aislada y de pequeños racimos de vacancias e intersticios.
- Difusión de los defectos primarios permitiendo y enmarcando la difusión del soluto, originando la formación de racimos complejos de soluto y fases distintas.
- Apilamiento de dislocaciones y endurecimiento debido a la presencia de racimos de soluto.

La Figura 2.1 muestra el mecanismo de daño por radiación recibido por la vasija, donde los neutrones de alta energía ($E \geq 1 \text{ Mev}$) al desplazar los átomos de hierro de sus posiciones en la red al chocar contra ellos y debido a las colisiones posteriores del átomo dislocado, se produce una cascada de desplazamientos por cada uno de los neutrones incidentes. El átomo impactado se traslada a una posición intersticial y deja atrás una vacancia, es decir, se forman defectos intersticiales y vacancias simultáneamente, defectos lineales, apilamientos de vacancias e intersticios. La mayoría de los átomos dislocados vuelven a recombinarse en una vacancia. Los demás migran hasta sumideros donde son absorbidos y acumulados. Estos pozos pueden ser superficies, límites de grano, dislocaciones y cavidades. La migración de estos defectos también puede dar como resultado la formación de agrupaciones de dislocaciones mientras que los cúmulos de vacancias desarrollan microhuecos o cavidades [5].

La formación de los precipitados se produce como consecuencia de otro fenómeno característico de la radiación, que es el aumento en la difusividad de los elementos aleantes de un material como resultado de los defectos generados por radiación.

Por lo tanto la fragilización es el resultado del endurecimiento como consecuencia de la elevada concentración de cúmulos de vacancias generados por radiación. Dichos cúmulos se comportan como obstáculos al movimiento de las dislocaciones. El efecto global es un aumento del límite elástico, lo que evita la existencia de una zona de deformación plástica en la propagación de grietas. Esto se traduce en el almacenamiento de energía elástica en el vértice de la grieta, que se libera bruscamente cuando se inicia la ruptura de enlaces atómicos, conduciendo al fallo del material. El grado de fragilización en la vasija depende de la composición química del material, la temperatura de operación del reactor, flujo y fluencia de neutrones, entre otros factores.

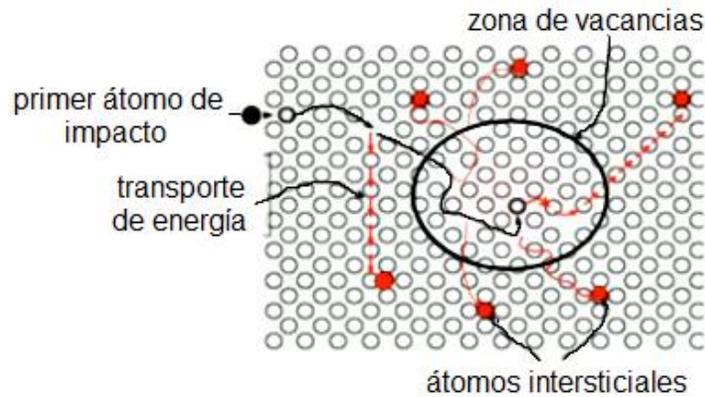


Figura 2:1 Esquema de mecanismo de daño por neutrones

2.4 Influencia de elementos de aleación en aceros de vasija

La composición química juega un papel muy importante en la modificación de las propiedades mecánicas de aceros sometidos a radiación neutrónica. Se ha encontrado que el Cu, P y Ni son principales elementos que hacen que la vasija sea más frágil por la radiación [4] y su contenido debe ser reducido al mínimo. El cobre no se consideraba que tuviera alguna influencia en el comportamiento mecánico de los aceros, sin embargo, su mecanismo fragilizante se debe al hecho de que el bajo contenido presente después del procesamiento se encuentra en solución sólida como resultado del último tratamiento térmico de revenido. Durante la operación de los reactores, la irradiación y la temperatura propician un aumento en la cinética de la reacción que induce el equilibrio termodinámico de los átomos de Cu mediante la precipitación de racimos ricos en Cu [3]. Estos precipitados son definidos como grupos que contienen más de 5 átomos de Cu con distancias menores a 0.7nm y tiene un diámetro menor a 2nm [6].

La formación de precipitados ricos en cobre y la segregación de elementos fragilizadores en el borde de grano, son los principales degradadores de las propiedades mecánicas de los materiales durante el servicio en un reactor nuclear. El endurecimiento debido a los precipitados de Cu depende del número de átomos de Cu (porcentaje atómico) presentes en la muestra [7].

2.5 Propiedades mecánicas en aceros

Dado que la precipitación de elementos aleantes principalmente el Cu es una de las causas del cambio de propiedades mecánicas de los aceros de vasija sometidos a irradiación neutrónica, y puesto

que en la bibliografía existen datos sobre el incremento de la dureza y de la resistencia de aceros de bajo contenido de carbono debido a la precipitación de Cu [8].

2.5.1 Propiedades mecánicas de tensión

Es importante entender lo que pasa con el acero a nivel microscópico al cambiar sus propiedades mecánicas de tensión. Una curva típica de esfuerzo-deformación de aceros representada en la Figura 2.2 muestra el comportamiento bajo la aplicación de fuerzas, donde se distinguen cuatro zonas de deformación: elástica, de cedencia, plástica y de fractura; y relación que hay entre tensión y deformación.

En la zona elástica el material se distingue por tener comportamiento elástico. Por lo tanto el esfuerzo es directamente proporcional a la deformación. El esfuerzo en cualquier punto de la zona, σ , se obtiene como el producto del módulo elástico E y su respectiva deformación ϵ .

$$\sigma = E * \epsilon \quad \text{ec.(2.1)}$$

Mientras que en la zona de cedencia, la tensión que alcanza en la región elástica se denomina Yield Strength (YS) o Límite de Elasticidad, donde hay una deformación brusca del material, se da cuando las impurezas o los elementos de aleación dejando de bloquear las dislocaciones de la red cristalina permitiendo su deslizamiento [9], entonces se deforma plásticamente (zona plástica). Por tanto la capacidad de deformación plástica de un metal depende de la capacidad de movimiento de las dislocaciones. El punto máximo de tensión de la zona plástica se denomina Tensile Strength (TS) o Esfuerzo Máximo, es el punto máximo de tensión que puede soportar un material sometido a una carga antes de romperse, en este punto puede suceder una deformación permanente si al retirar la carga aplicada recupera parcialmente su forma. Pero si esta tensión se mantiene, se llegará a la zona de fractura, donde el material se rompe por completo.

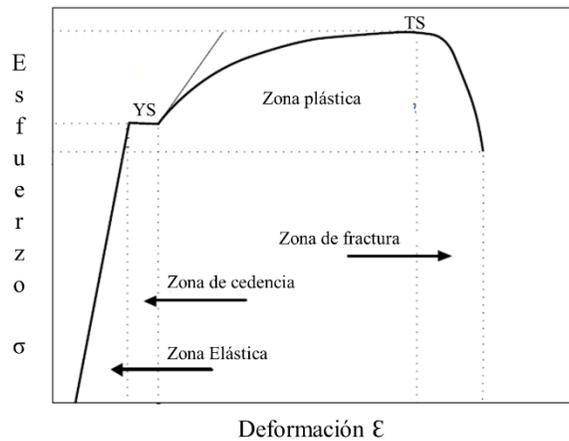


Figura 2:2 Curva típica de esfuerzo-deformación de aceros

2.5.2 Microdureza

La microdureza mide la resistencia de un material por medio de la deformación permanente que sufre este bajo la acción directa de una carga determinada sobre una punta en forma piramidal (Microdureza Vickers) o una punta de acero con forma esférica (dureza Brinell). La punta hará presión sobre la superficie, la impresión resultante se observa bajo un microscopio óptico y se mide; esta medida se convierte en un número de Microdureza Vickers determinado por MHv; cuanto más blando sea el material, mayor área y profundidad tendrá la indentación y más bajo el valor del índice de dureza [10]. La Figura 2.3 muestra un esquema de la indentación Vickers, y el área proyectada.

El cálculo del número de Microdureza Vickers se obtiene de la ecuación siguiente:

$$HV = \frac{\text{Carga de ensayo sobre el diamante}}{\text{Area de la superficie indentada de la muestra}} \times 100 \quad \text{ec.(2.2)}$$

$$HV = \frac{2P \operatorname{sen} \theta / 2}{d^2} \times 100 \quad \text{ec.(2.3)}$$

$$HV = 1854.4 \frac{P}{d^2} \quad \text{ec.(2.4)}$$

donde MHv es el número de microdureza Vickers, P es la carga de ensayo sobre el indentador (gf), θ el ángulo de la cara opuesta de la punta del indentador (136°) y d^2 : longitud de la diagonal del indentada

sobre la muestra ($\mu\text{m}= 1/1000\text{mm}$).

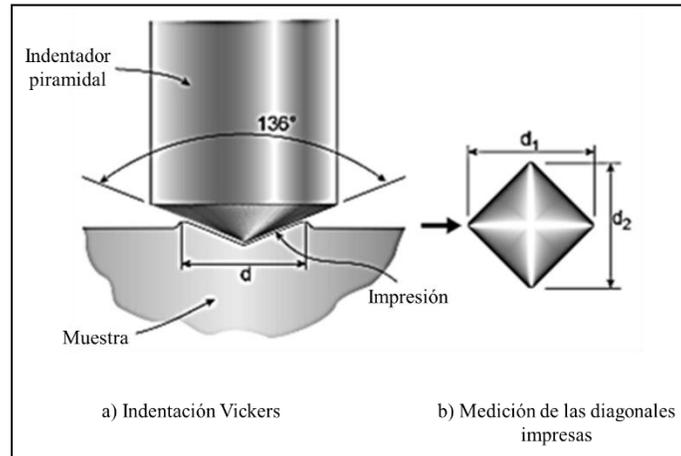


Figura 2:3 Esquema de la obtención del número de microdureza Vickers a): indentación Vickers y b) medición de diagonales

2.5.3 Correlación entre propiedades mecánicas de tensión con microdureza

En los aceros, entre el Esfuerzo de Cedencia (YS) y el Esfuerzo Máximo (TS) existe una correlación lineal con la Microdureza Vickers (MHv), dada por las siguientes ecuaciones [11]:

$$YS = -90.7 + 2.87MHv \quad \text{ec. (2.5)}$$

$$TS = -99.8 + 3.734 MHv \quad \text{ec. (2.6)}$$

donde YS y TS están en MPa y MHv en kgf/mm^2 .

Así mismo, en la norma A370-11 [12], se presenta una tabla de conversión de MHv a TS para aceros no austeníticos, por lo que haciendo la correlación de los datos contenidos en la misma, se obtiene la siguiente ecuación:

$$TS = -202.38 + 3.819MHv \quad \text{ec.(2.7)}$$

De acuerdo a las expresiones anteriores se puede notar que las mediciones de microdureza son

una forma sencilla de obtener una idea cualitativa de la evolución de los esfuerzos de tensión, además de ser un método no destructivo que requiere de poco material y un tiempo menor para preparar las probetas, que realizar un ensayo de tracción.

2.6 Aleación Hierro-Carbono

Esta aleación Hierro-Carbono, recibe industrialmente el nombre de acero, contiene uno de los metales alotrópicos de mayor importancia industrial, el hierro que es un metal alotrópico, lo que significa, que puede presentarse en diversas variedades de estructuras cristalinas, dependiendo de la temperatura a la que se encuentre. La Figura 2.4 representa la curva de enfriamiento del Hierro donde se observa sus formas alotrópicas a distintas temperaturas [13]

Al solidificar, a 1537°C , lo hace en la forma δ (delta), que pertenece a la red cúbica centrada en el cuerpo (BCC, por sus siglas en inglés), siendo hierro puro. Cuando desciende la temperatura, a 1401°C , tiene lugar un cambio de fase reagrupándose los átomos y dando origen a la variedad γ (gamma), la cual cristaliza en el sistema de red cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés) y es no magnética, a veces se considera que es menos dúctil y ligeramente más dura que la ferrita. Al proseguir el enfriamiento del metal, se presenta un nuevo cambio alotrópico a 907°C , pasando la estructura del hierro de la variedad γ , a la α (alfa), que pertenece a la red cubica centrada en el cuerpo y también es no magnética. Finalmente, a 767°C , aparece un cambio en las propiedades magnéticas del hierro α , el cual pasa de no magnético a magnético, sin que la estructura cristalina sufra variación alguna.

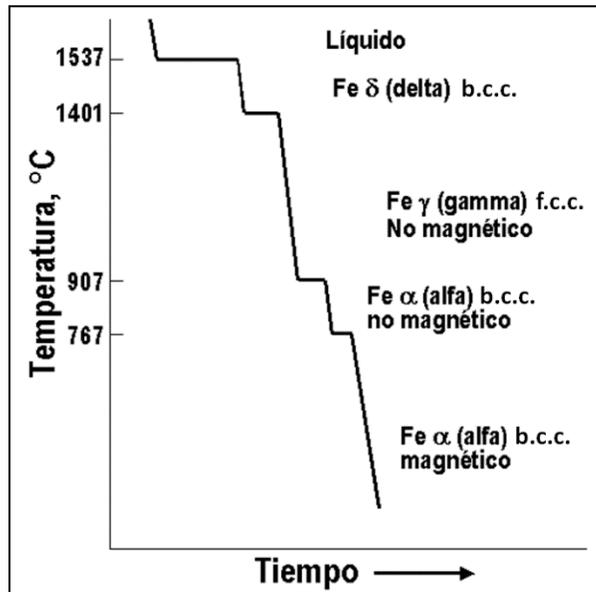


Figura 2:4 Curva de enfriamiento del Hierro

2.7 Tratamientos térmicos en aceros

Cuando un material se encuentra en su estado sólido en este caso el acero, se caracteriza por que sus átomos se encuentran en posiciones fijas, vibrando en función de su temperatura, por lo tanto tienen una forma y volumen propio que aparentemente no se deforman. Pero microestructuralmente, cuando se le aplica un tratamiento térmico cambian sus propiedades físicas al suministrar energía por medio de la temperatura, esto provoca que el movimiento de sus átomos aumente provocando aniquilación de dislocaciones (liberando esfuerzos), pero también la aparición de precipitados compuestos por elementos que inicialmente se encontraban en solución sólida. Las fases presentes en los aceros por lo general son metaestables (fuera del equilibrio termodinámico). El objetivo fundamental del proceso de tratamiento térmico es controlar la cantidad, tamaño, forma y distribución de las partículas, que a su vez determinan las propiedades mecánicas del acero. A continuación se describen los tratamientos térmicos básicos del acero [13].

- Normalizado: consiste en calentar el acero arriba de la zona crítica superior (723°C) y enfriar a temperatura ambiente. Este proceso se usa principalmente con aceros de bajo y medio carbono, así como en aceros aleados para lograr una estructura granular más uniforme; para liberar los esfuerzos internos.
- Recocido: el propósito principal es suavizar el acero duro de tal forma que se pueda maquinar o

trabajar en frío. Esto se lleva a cabo calentando el acero a una temperatura ligeramente arriba de la zona crítica, manteniéndola así hasta que la temperatura de la pieza sea completamente uniforme, enfriándose después a una velocidad lenta y controlada de tal forma, que las temperaturas de la superficie y el núcleo de la pieza sean aproximadamente las mismas.

- Temple: proceso de calentamiento de una pieza de acero a una temperatura dentro o arriba de su zona crítica y enfriamiento rápido. Cuando se obtiene la temperatura correcta, habrá un cambio marcado en la dureza y crea grandes tensiones internas en el metal en otras propiedades.
- Revenido: consiste de un recalentamiento del acero endurecido por temple a una temperatura debajo de la zona crítica, seguido de un enfriamiento a cualquier velocidad. Su finalidad es eliminar las tensiones creadas en el temple, conservando parte de la dureza, mejorando la tenacidad y la ductibilidad. Es este tratamiento el que promueve la formación de precipitados de elementos que inicialmente se encontraban en solución sólida.

2.8 Endurecimiento

Dos caminos usualmente utilizados para endurecer una aleación son la introducción de dislocaciones mediante la aplicación de una deformación plástica (ya sea de tracción o compresión) y la adición de aleantes o microaleantes que formen precipitados en la aleación al realizarse los tratamientos térmicos.

2.8.1 Endurecimiento por solución sólida

La formación de una solución sólida entre dos elementos nos lleva a un endurecimiento del material, ya que los átomos de soluto sirven de obstáculo al movimiento de dislocaciones, por éste motivo la aleación resultante de la formación de una solución sólida tendrá mayor dureza y resistencia mecánica que los elementos en su forma pura.

2.8.2 Endurecimiento por precipitación

Los átomos de los aleantes que están en baja proporción en la aleación son átomos de soluto de la solución sólida y aumentan la dureza del cristal. Esto es resultado de la interacción entre la dislocación y el campo de tensiones de los átomos de soluto cercanos a la línea de la dislocación.

De la misma manera, un precipitado puede pensarse como un conjunto de átomos de soluto unidos entre sí, formando un obstáculo de mayores dimensiones. Por un lado es conveniente que el precipitado tenga un tamaño considerable, sin embargo un gran tamaño de precipitados puede contribuir a que su densidad sea baja y por lo tanto estén muy separados entre sí, lo cual no es favorable para incrementar la dureza. El grado de endurecimiento que aporten los precipitados dispersos en la matriz depende de varios factores: el tamaño de los precipitados, su fracción de volumen (estos dos factores determinan la separación entre obstáculos), la forma, y la relación o tipo de interface entre el precipitado y la matriz.

2.9 Caracterización microestructural

Los microscopios de luz han sido muy utilizados en el pasado por su relativa facilidad de uso para la caracterización microestructural de los materiales, pero la máxima resolución entre dos puntos en una imagen está limitada por la longitud de onda de los fotones que son utilizados para iluminar la muestra (el rango de longitudes de onda de la luz visible de 200-800nm). Los electrones en cambio, tienen longitudes de onda que dependen de la energía, pudiendo ser mucho más pequeñas que la de la luz (0.0037nm a 100kV) [15]. La ventaja que tienen los electrones es que son fácilmente acelerados mediante una diferencia de potencial y además es posible, al estar cargados, modificar su trayectoria en presencia de campos eléctricos o magnéticos.

La Figura 2.5 muestra la interacción de los electrones incidentes con la muestra produciendo una serie de radiaciones secundarias como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos y radiación X, entre otros. La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra. A continuación se describen brevemente algunas de las radiaciones emitidas [16].

- **Electrones retrodispersados:** son electrones de alta energía, con un valor igual a la energía del haz de electrones, cometen un choque elástico y pueden dar información acerca de la composición química de la muestra.
- **Electrones secundarios:** son emitidos como el resultado de una excitación atómica por un haz de electrones primarios, tiene energía baja en relación con los retrodispersados, pueden escapar de la muestra y ser detectados si son creados cerca de la superficie. Forman una imagen de apariencia tridimensional de la muestra.

- Rayos X: son el resultado de la emisión de los átomos excitados, al regresar a su estado base cada uno de los elementos emite estos rayos X. Con esto se puede realizar un análisis químico elemental del material.
- Electrones transmitidos: se utilizan para crear imágenes de transmisión convencionales, de campo oscuro y alta resolución, revelando la estructura interna de las muestras, tamaño y distribución de partículas, su red cristalina, interfaces y defectos puntuales de la red atómica.

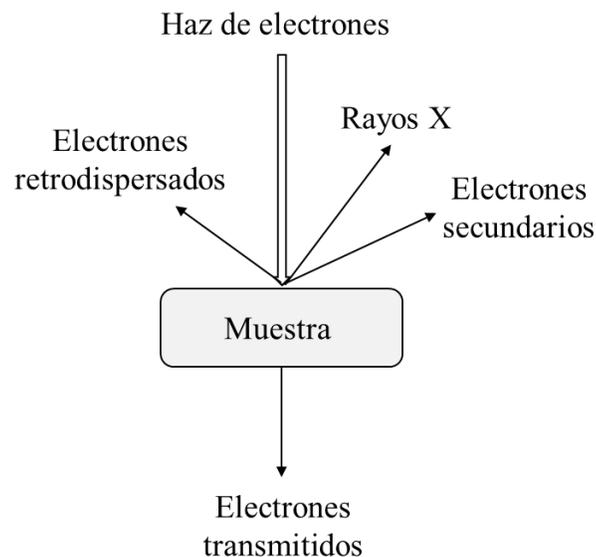


Figura 2:5 Efectos de la interacción de un haz de electrones con la materia

2.9.1 Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos-X

El microscopio electrónico puede irradiar de forma controlada un haz de electrones de alta energía sobre una zona determinada de la muestra. Estos electrones pueden ceder parte de su energía a la muestra, generando una serie de transiciones electrónicas en material, que dan lugar a un gran número de técnicas espectroscópicas.

Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos-X (EDS) es una técnica analítica que permite aprovechar la dispersión inelástica del haz de electrones sobre los átomos de la muestra, y así realizar análisis químicos en una muestra mediante la recolección de energías características de la radiación de rayos X emitida. Cuando un átomo es excitado se relaja a su estado inicial transfiriendo un electrón desde un orbital exterior a una capa interior, dando lugar a una emisión de rayos X. Cada elemento tiene un

espectro de un emisión característico correspondiente a la diferencia de energía entre los dos niveles de orbitales, por lo que proporcionan un método de análisis elemental. La medida de la cantidad de rayos X emitidos por segundo permite realizar un análisis semicuantitativo [17].

Un equipo de EDS, como se muestra en la Figura 2.6, se encuentra generalmente acoplado en un MEB y en un MET, que están equipados con un cátodo de lentes y lentes magnéticas para crear y enfocar un haz de electrones. Un detector se utiliza para convertir la energía de rayos X en señales y las envía a un analizador para la visualización y análisis de datos.

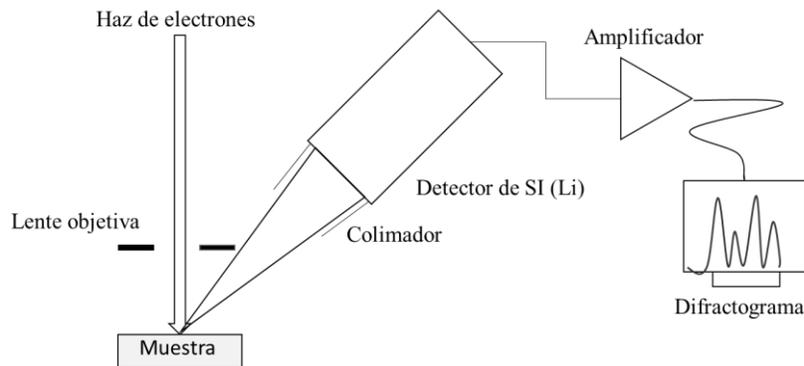


Figura 2:6 Esquema de un espectrómetro de dispersión de energía de rayos X

2.9.2 Difracción de Rayos X

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos, y como consecuencia emitan fotones.

El método de difracción de rayos X es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los materiales cristalinos, siempre y cuando se encuentren en un porcentaje superior al 1%; basándose en el hecho de que cada material cristalino presenta un diagrama de difracción único. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química.

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre la muestra. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión.

Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. Esta nos dice que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz.

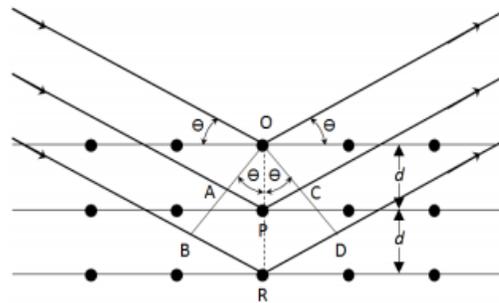


Figura 2:7 Esquema de la interacción de un haz de rayos X con los planos de una red cristalina

La Figura 2.7 muestra el diagrama utilizado para deducir la ley de Bragg. Un haz de rayos X choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{ec. (2.8)}$$

donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal.

Esta ecuación llamada Ecuación de Bragg, los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición $\sin \theta = n\lambda / 2d$ para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los instrumentos que se utilizan en las aplicaciones analíticas que utilizan rayos X contienen: una fuente, un dispositivo para seleccionar la longitud de onda, un soporte para la muestra un detector de radiación, un procesador de la señal y un dispositivo de lectura.

La interpretación de los diagramas de difracción se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos. Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Sources) de la ICDD (International Center for Diffraction Data). En estas fichas figuran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares, índices de Miller de los planos, así como otras características del material (composición, color, punto de fusión, clasificación mineralógica, densidad) y las condiciones en que se hizo la difracción (información bibliográfica).

Mediante un análisis cuantitativo en DRX se puede determinar el tamaño de grano promedio y el coeficiente de textura del material. El tamaño de grano se puede determinar por medio del ensanchamiento del pico más intenso de difracción de rayos X y la fórmula de Scherrer [18], mostrada a continuación:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad \text{ec.}(2.9)$$

donde D es el tamaño de grano en nm, k es una constante con un valor de 0.94, λ es la longitud de onda de rayos X con valor de 0.154nm y $FWHM$ del ancho del pico a altura media en 2θ . El coeficiente de textura (TC_{hkl}) [27] correspondiente a cada familia de planos $\{hkl\}$ de los difractogramas obtenidos, donde el valor TC_{hkl} para un dado plano (hkl) indica el porcentaje de granos que están orientados con este plano (hkl) paralelo a la superficie bajo estudio, dada por la siguiente ecuación:

$$TC_{(hkl)} = 100 \cdot \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}} \quad \text{ec.}(2.10)$$

donde $TC_{(hkl)}$ es el coeficiente de la textura del plano (hkl), $I_{(hkl)}$ es la intensidad medida, $I_{0(hkl)}$ es la intensidad relativa del plano correspondiente dada en PDF-2 de datos, y N es el número de reflexiones.

9.3 Microscopia Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), es una técnica no destructiva que permite la visualización y caracterización superficial del material. Las señales que genera dan información sobre la morfología y composición química del material. Un MEB produce imágenes de la muestra mediante el escaneo con un haz de electrones condensado. Las muestras se observan generalmente en condiciones de alto vacío.

Tal como se muestra en la Figura 2.8 el haz de electrones se concentra mediante lentes condensadoras sobre un punto. El haz pasa a través de sistemas de bobinas situadas en la columna de electrones, que desvían el haz en los ejes X e Y de manera que escanea la superficie de la muestra en forma de rejilla sobre un área rectangular. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, los electrones pierden energía por dispersión y absorción dentro de un volumen de material de la muestra [19]. Los electrones interactúan con los átomos de la muestra, produciendo varios tipos de señal entre ellas electrones secundarios y electrones retrodispersados, entre otros, cada uno de los cuales puede ser detectado por un detector específico. Por lo tanto con el MEB podemos obtener tanto un análisis cualitativo como cuantitativo de los elementos de un material.

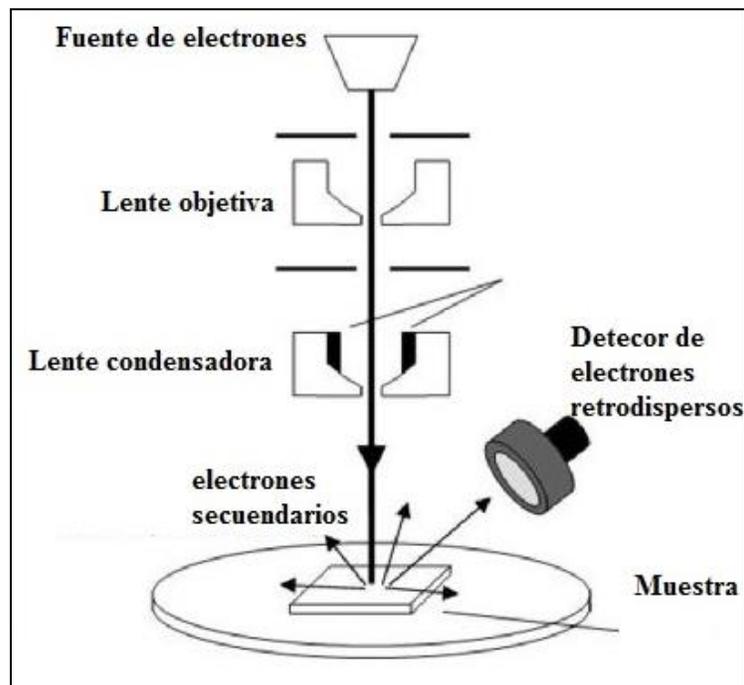


Figura 2:8 Esquema de funcionamiento de un MEB

9.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

La Microscopia Electrónica de Transmisión (MET), es una técnica empleada para determinar en un material su microestructura, cambios de composición, fases cristalinas, defectos de una matriz, el tipo, tamaño y distribución de precipitados, etc., debido a que utiliza un haz de electrones con una longitud de onda mucho menor a la de la luz que permite visualizar una muestra a menor escala.

Los componentes de un MET son ensamblados en una columna que se encuentra en alto vacío, como se muestra en la Figura 2.9, donde un haz de electrones es emitido desde un filamento de tungsteno por una gran diferencia de potencial (mientras mayor sea el voltaje acelerador, mayor puede ser el espesor de la muestra). El haz de alta energía emitido hacia la columna es focalizado mediante lentes condensadoras, que permiten focalizar el haz sobre una zona de la muestra, la cual típicamente es un disco de 3mm de diámetro adelgazado a menos de 100nm para ser transparente al haz de electrones y se encuentra montada dentro del campo de las lentes objetivo (porque es allí donde las aberraciones son más pequeñas y la resolución es mayor). Esta lente objetivo recoge y focaliza los haces dispersados al atravesar la muestra y forma la primera imagen intermedia. Esta es luego aumentada por una serie de

lentes proyectoras para llegar a hacerse visible en un pantalla fluorescente al ser bombardeada por los electrones, generando una imagen.

9.4.1 Formación de imágenes y patrones de difracción

El microscopio tiene dos modos de trabajo: el modo imagen y el modo difracción. Cuando se trabaja en el modo imagen, se observa a la salida la imagen propiamente dicha del material, que es la que se forma en el “plano imagen” (1ra imagen) de la lente objetivo. Por el contrario, si se trabaja en modo difracción la imagen final que se observa en la pantalla fluorescente, es la del patrón de difracción que se forma en el plano focal de la lente objetivo. Los juegos de lentes subsiguientes proyectan la imagen o el patrón de difracción en una pantalla fluorescente. La lente objetivo toma los electrones que emergen de la muestra y los converge formando el primer patrón de difracción (1er PD) en el plano focal de la lente objetivo, como se puede apreciar en la Figura 2.10. Usualmente se utiliza la apertura de objetivo para aumentar el contraste en Modo Imagen como se muestra en la Figura 2.10a). De este modo los haces presentes en el PD luego se recombinan para dar lugar a la primera imagen que se forma en el plano imagen de dicha lente.

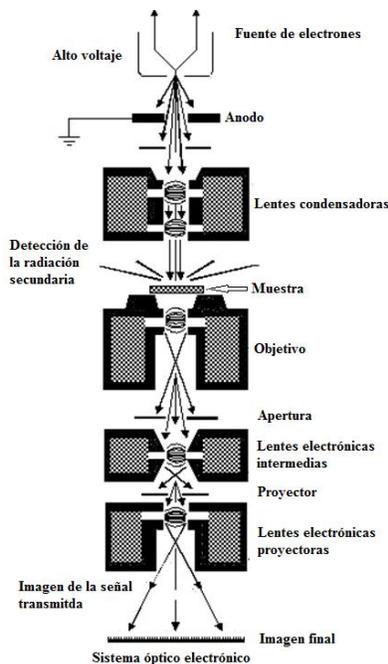


Figura 2:9 Esquema de funcionamiento de un MET

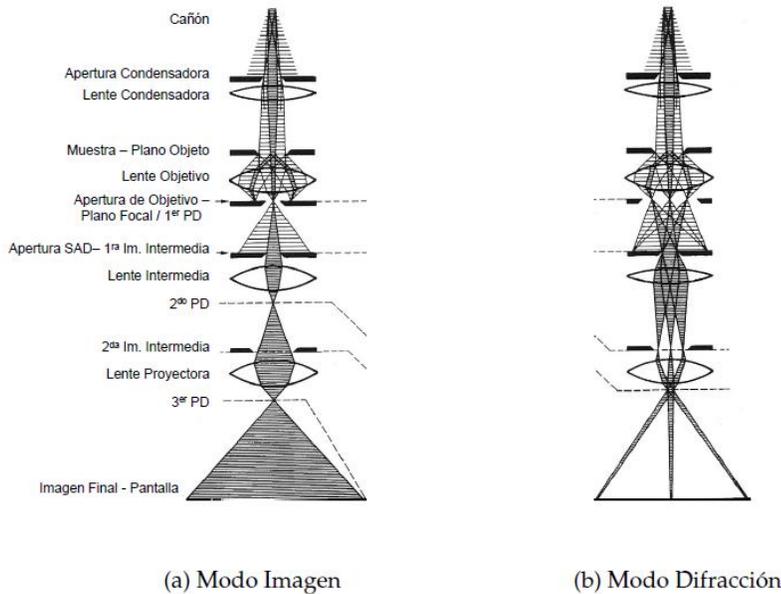


Figura 2:10 Modos de operación del MET: a) Modo imagen y b) Modo difracción

9.4.2 Apertura de área Selecta

La apertura de selección de área o más comúnmente conocida como SAD, por su sigla en inglés (Selected Area Diffraction) se utiliza para seleccionar una región de la muestra cuyo PD se desea observar. Esto es de utilidad en muchas situaciones como por ejemplo, cuando hay distintos granos y se quiere ver la orientación cristalográfica de cada uno de ellos individualmente, cuando la muestra está doblada generando un PD confuso o cuando el haz es tan intenso que puede dañar la pantalla.

9.4.3 Técnica de Campo Claro y Campo Oscuro

Existen diferentes modos de formación de la imagen en un MET: si la imagen se forma a partir del haz transmitido, que no ha sufrido dispersión, entonces la imagen del objeto es oscura sobre el fondo brillante. Si, por el contrario, se utilizan los electrones dispersados en este caso la imagen aparece brillante sobre un fondo oscuro. Por ello estas dos técnicas se denominan formación de imagen en Campo Claro y Campo Oscuro respectivamente.

Capítulo 3

Metodología

3.1 Introducción

En este capítulo se describe el procedimiento experimental llevado a cabo para la caracterización de muestras de un bloque acero de vasija JRQ identificado como “8JRQ34”, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos revenido y caracterizadas antes y después de estos, con diferentes técnicas de caracterización: Microdureza Vickers (MHv), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

La caracterización del acero JRQ se realizó con el objetivo de observar la evolución microestructural respecto a los tratamientos realizados y correlacionar los resultados con propiedades mecánicas en tensión obtenidas a partir de las mediciones de MHv. Como segundo objetivo se prepararon muestras para las diferentes técnicas de caracterización optimizando los métodos de investigaciones anteriores [20] [21], principalmente en las muestras para Microscopía Electrónica de Transmisión, en las que se determinó las condiciones de electropulido para los diferentes tratamientos térmicos. El siguiente diagrama, muestra la metodología experimental de manera general.

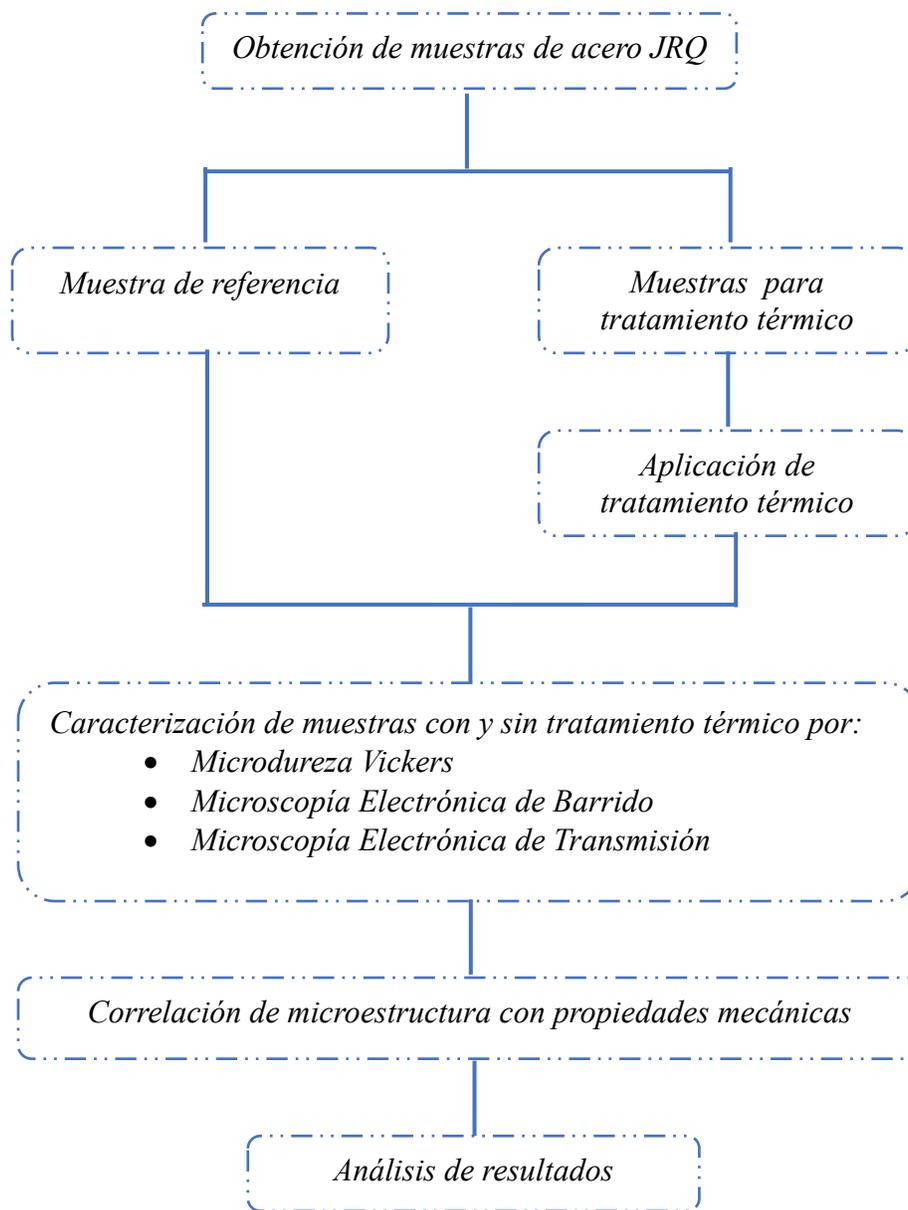


Figura 3:1 Diagrama general del proceso experimental para la caracterización de acero JRQ sometido a diferentes tratamientos térmicos

3.2 Obtención de muestras de acero JRQ

Como se muestra en la Figura 3.2, a partir de un bloque de acero de vasija JRQ identificado como “8JRQ34”, se obtuvieron 10 muestras con dimensiones de: 1x0.5x0.5cm para MHv, DRX y MEB; 8 placas de 1x1x0.5cm para MET; y 4 cilindros de 3mm de diámetro para MET. A continuación se describe el procedimiento:

Utilizando una cortadora de disco abrasivo, se cortaron barras de acero de 1x1x5cm. Posteriormente con una cortadora de disco de diamante y utilizando como lubricante aceite, se obtuvieron 10 muestras de 1x0.5x0.5cm, 8 placas de 1x1x0.5cm y dos barras de 1x1x3cm. Por medio de electroerosión (utilizando cobre electrolítico) se obtuvieron a partir de las barras de 1x1x3cm, 4 cilindros de 3mm de diámetro.

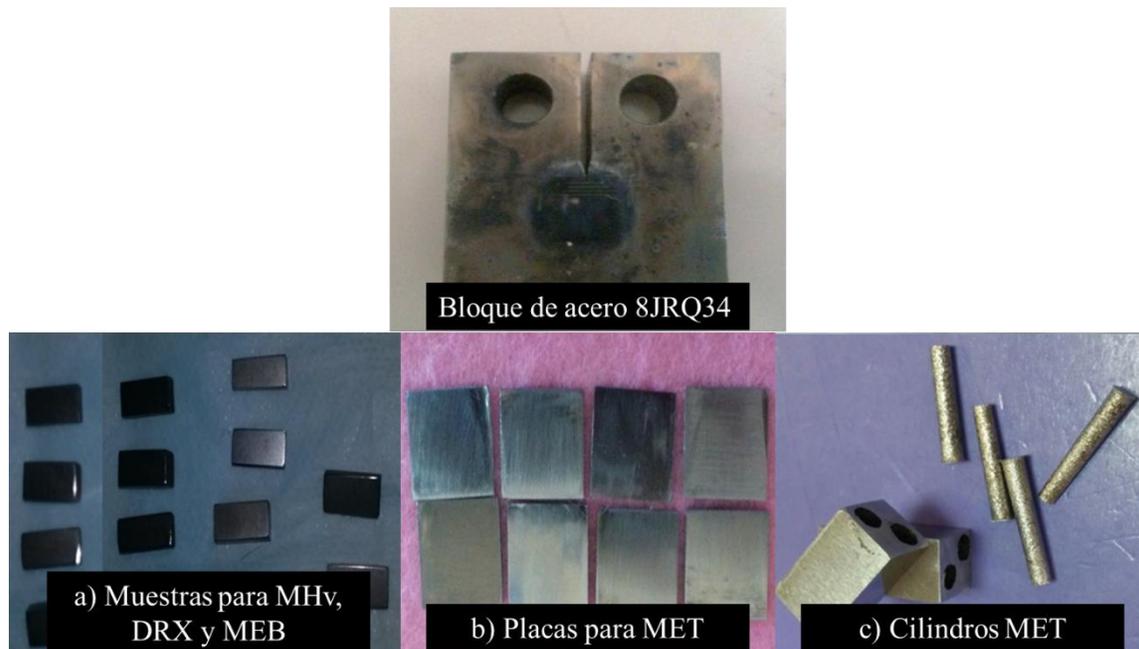


Figura 3:2 Obtención de muestras de Acero JRQ a partir de un bloque de acero 8JRQ34 para su caracterización por: a) MHv, DRX y MEB; b) y c) TEM

3.3 Preparación de muestras de acero JRQ

3.3.1 Muestras de referencia

La muestra de referencia es nuestro material de llegada, sin modificación alguna, y se identifica como Muestra 0. Sin embargo, la preparación de la muestra de referencia para las distintas técnicas de caracterización es diferente. A continuación se describe el procedimiento utilizado para MHv, DRX y MEB; y para MET.

3.3.2 Muestras de referencia para MHv, DRX y MEB

La preparación de la muestra de referencia para su caracterización para MHv, DRX y MEB consiste en obtener una superficie plana y pulida a espejo mediante papel de SiC y paños de alúmina, posteriormente se realiza un ataque químico a esta superficie para relevar su microestructura, como se muestra en la Figura 3.3. A continuación, se describe de manera detallada la preparación de la muestra de referencia.

La muestra se pulió a espejo mecánicamente, empleando papel de SiC (240, 320, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2400 y 4000), usando agua como lubricante. Al paso del cambio de papel la muestra se lavó con agua y se limpió con hexano en un ultrasonido durante 5 minutos para eliminar cualquier impureza, y se cambió la dirección de pulido rotando la muestra 90° para que el pulido fuera perpendicular al anterior.

Posteriormente se hizo un pulido fino con paños de 0.3 y $0.05\mu\text{m}$ usando alúmina como lubricante, la muestra se limpió como en el paso anterior.

Para revelar la microestructura de la muestra se realizó un ataque químico con Nital al 3% durante 10 segundos y se limpió con acetona.

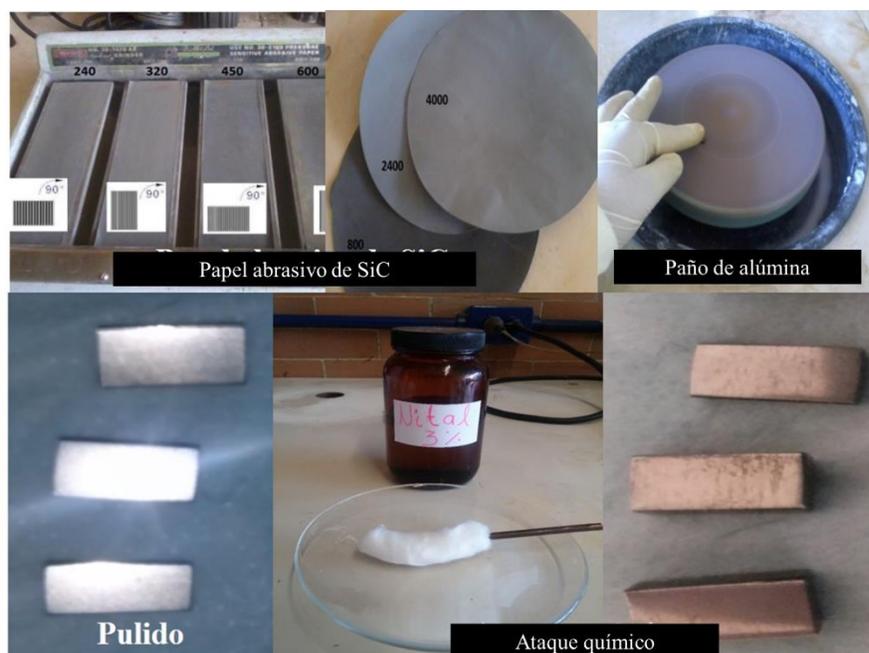


Figura 3:3 Preparación de muestra de referencia de Acero JRQ para su caracterización por MHV, DRX y MEB

3.3.3 Muestras de referencia para MET

La preparación de la muestra de referencia para su caracterización por MET consiste en obtener una superficie plana y pulida a espejo con un espesor menor a $20\mu\text{m}$, como se muestra en la Figura 3.4. A continuación se describe el método convencional utilizado:

Las placas de $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}$ fueron desbastadas mecánicamente hasta un espesor de $50\mu\text{m}$ y pulidas a espejo de ambos lados, siguiendo el procedimiento del apartado 3.3.1.1.

A partir de estas placas se cortaron laminillas de 3mm de diámetro en una prensa

Las laminillas fueron nuevamente pulidas a espejo con el equipo GRADUATED GRINDING JIG hasta un espesor $< 20\mu\text{m}$. Este equipo está graduado en μm permitiendo obtener muestras con un espesor de $\sim 10 \mu\text{m}$.

Para obtener laminillas $< 100 \text{ nm}$ (espesor requerido para su análisis en MET), se realizó un electropulido utilizando como reactivo P2 (solución al 10% de ácido perclórico en metanol) [22] [20]. Al término del electropulido las laminillas se limpiaron cuidadosamente con hexano. Las condiciones del electropulido se muestran en la Tabla 3.1.



Figura 3:4 Preparación de muestra de referencia de Acero JRQ por medio de electropulido para su caracterización por MET

Tabla 3:1 Condiciones experimentales de electropulido para obtener la muestra de referencia de Acero JRQ para su caracterización por MET

Muestra	Espesor (µm)	Temperatura De P2 (°C)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Sensibilidad	Velocidad	Tiempo (s)
JRQ	20	18	34	033	7	3	58

3.4 Tratamientos térmicos de revenido

Las muestras de 1x0.5x0.5cm y los cilindros de 3mm de diámetro fueron encapsulados en tubos de vidrio al vacío para evitar su oxidación durante los tratamientos térmicos. Se utilizaron hornos diferentes para alcanzar las temperaturas de 450°C, 500°C y 550°C. Dicho calentamiento se llevó a cabo a presión atmosférica, seguido de un enfriamiento a temperatura constante. En la Tabla 3.2 se muestra las condiciones del tratamiento de las 10 muestras de 1x0.5x0.5cm; y en la Tabla 3.3 la de los cilindros.

Tabla 3:2 Condiciones de tratamientos térmicos de muestras Acero JRQ

Temperatura (°C)	Tiempo de tratamiento térmico (h)		
	30	500	1000
	Número de muestra		
450	1	2	3
500	4	5	6
550	7	8	9

Tabla 3:3 Condiciones de tratamientos térmicos de cilindros de Acero JRQ

Temperatura °C	Tiempo de tratamiento Térmico (h)		
	30	500	1000
	Cilindro		
550	1	2	3

3.5 Muestras con tratamiento térmico de revenido

La preparación de muestras con tratamiento térmico para su caracterización por MHv, DRX y MEB se prepararon con el mismo procedimiento mencionado en el apartado 3.3.1.1

Para la caracterización por MET solo se llevó a cabo la preparación de muestras con un tratamiento térmico a 550°C, y se prepararon de manera similar a la muestra de referencia, únicamente cambiando las condiciones de electropulido para los diferentes tratamientos, las cuales son mostradas en la Tabla 3.4.

Tabla 3:4 Condiciones de electropulido de muestras de Acero JRQ con tratamiento térmico a 550°C

Tratamiento Térmico	Condiciones de Electropulido						
Tiempo (h)	Espesor (µm)	Temperatura de P2 (°C)	Voltaje (V)	Corriente (mA)	Sensibilidad	Velocidad	Tiempo (s)

0	19	18	34	33	7	5	39
30	20	18	34	33	7	5	32
500	18	17	25	25	7	3	36
1000	10	16	20	22	7	5	15

3.6 Descripción de prueba de Microdureza Vickers

Las mediciones de MHv fueron obtenidas con un Microdurómetro SHIMADZU modelo M. En primera instancia se colocó la probeta en el porta-muestras del microscopio, después se hace incidir el indentador de diamante (con geometría piramidal), sobre la superficie de la probeta aplicando una fuerza de 100 gf durante 10 segundos en una zona de interés. El indentador genera una huella en forma de rombo, en el cual se miden las diagonales para obtener el valor de dureza [23]. Este procedimiento se realizó 10 veces para obtener un valor promedio de microdureza y fue aplicada en ambos microconstituyentes del acero, ferrita y bainita, así como de forma aleatoria en el acero.

3.7 Caracterización de Muestras

3.7.1 Difracción de Rayos X

El análisis por DRX se utilizó para identificar las fases cristalinas presentes en el acero antes y después de cada tratamiento térmico. Para este análisis se utilizó un Difractómetro de Rayos-X SIEMENS D 5000 con geometría $\theta/2\theta$ y con una fuente de radiación Cu Ka ($\lambda_k=1,5406 \text{ \AA}$), las condiciones de trabajo fueron: 40Kv, 40mA, ángulo de barrido inicial de 20° y final 90° , paso de 1, incremento de paso 0.03 y tiempo de barrido de 39 minutos. Los difractogramas se caracterizaron utilizando fichas preexistentes en el PDF (Powder Diffraction File). Se obtuvo el tamaño de grano por medio de la anchura a la altura media del pico del difractograma de rayos, utilizando la ecuación de Scherrer y el coeficiente de textura ($T_c(hkl)$) para cada orientación.

3.7.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El análisis por MEB se utilizó para determinar la microestructura, composición química y forma,

tamaño y distribución de los precipitados del acero JRQ. Para la caracterización morfológica del acero JRQ antes y después de los tratamientos térmicos, se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido de alto-bajo vacío, JEOL JSM 6610LV con un voltaje de 20KV y una distancia de trabajo de 10mm. Las imágenes se formaron con la señal de electrones retrodispersos a 2000X y con la señal de electrones secundarios a 20,000X. Se analizó la evolución química de la matriz del acero por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS), empleando un sistema EDAX adaptado a este microscopio, analizándose 10 áreas de bainita y 10 de ferrita de $3,6 \times 2,6 \mu\text{m}^2$ por muestra.

3.7.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

El análisis por MET se utilizó para determinar la morfología, cristalografía y composición química de la matriz del acero, así como el tipo, tamaño y distribución de precipitados. Para esta caracterización se utilizaron los microscopios JEOL JEM2010HT operado a 200KeV y resolución de 1.9Å, la composición química se analizó con un EDS Thermo Scientific, adaptado a este microscopio y un microscopio JOEL JEM1200EX operado a 120KeV localizado en el Laboratorio MSSMat, Francia. Se obtuvieron imágenes en Campo Claro y Campo Oscuro de la matriz del acero, así como Patrones de Difracción de precipitados.

Capítulo 4

Resultados y

Discusión

4.1 Introducción

El presente capítulo presenta los resultados obtenidos de la caracterización microestructural y propiedades mecánicas de tensión del acero JRQ sometido a diferentes tratamientos térmicos, los cuales se discuten comparando ambos resultados. Con los resultados de MHv se obtuvieron propiedades mecánicas de tensión, las cuales fueron comparadas con material de vasija irradiado, obteniendo una similitud entre un tratamiento térmico de 550°C con un acero de vasija irradiado a $3.5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$. Se determinó la microestructura del acero la cual consta de dos microconstituyentes, la ferrita y la bainita mediante MEB y mediante análisis EDS se logró determinar la composición química de los microconstituyentes del acero JRQ y la forma, tamaño y distribución de los precipitado presentes. Mediante MET se determinó la existencia de nanoprecipitados y mediante análisis EDS se analizó su composición química.

4.2 Microestructura de acero JRQ

En la Figura 4.1 se puede observar la micrografía del acero JRQ obtenida en MEB, la cual muestra una microestructura no homogénea y se distinguen sus microconstituyentes ferrita y bainita.

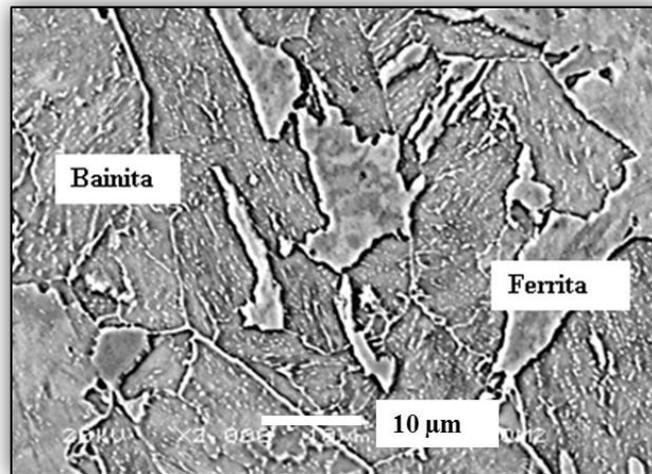
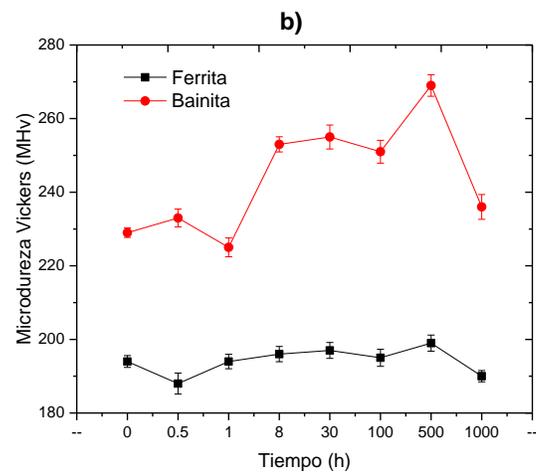
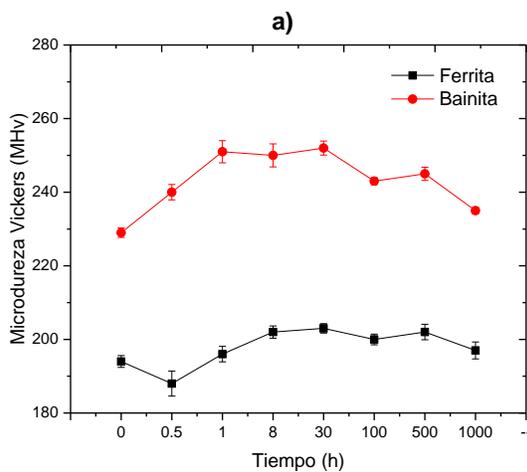


Figura 4:1 Microestructura del Acero JRQ

4.3 Microdureza Vickers

Como se mencionó la microestructura del acero JRQ no es homogénea, sin embargo, se

efectuaron medidas de MHv de manera aleatoria sobre la superficie de la muestra de acero para obtener un promedio de esta, y también se realizaron las medidas en los microconstituyentes ferrita y bainita. En la Figura 4.2 se muestra la evolución de la MHv en función del tiempo de envejecimiento térmico, se observa que los tratamientos térmicos para las temperaturas estudiadas indujeron endurecimiento en el acero debido posiblemente al fenómeno de precipitación, siendo en general, la bainita más dura que la ferrita para las tres temperaturas de tratamiento, en el caso específico de la ferrita, en general los valores de MHv se mantienen más uniformes debido, probablemente, como se verá más adelante, a que el contenido de C y demás elementos de aleación en solución sólida en ella son menores. También se observa que el aumento en la microdureza en ambos microconstituyentes del acero en función del tiempo llega a un valor máximo dependiendo de la temperatura de revenido, y posteriormente disminuye, sin embargo, en el caso de la bainita, no llega a su valor inicial; en el caso de la ferrita el valor de la microdureza disminuye respecto al original en entre 0.5 y 8 horas a 450°C, 0.5h a 500 y 550°C, lo cual es posiblemente debido a la liberación de esfuerzos en esta fase, al comenzar el movimiento de átomos, lo que, en principio, conduce al aniquilamiento de dislocaciones, pero conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico, pueden precipitar los elementos de aleación presentes en este microconstituyente, produciendo este incremento de dureza.



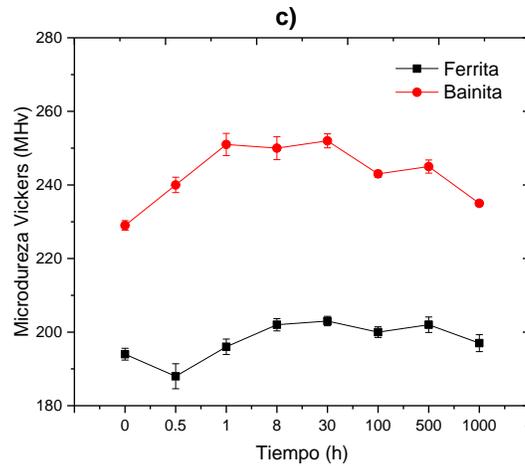


Figura 4:2 Evolución de Microdureza Vickers en ferrita y bainita del acero JRQ en función del tiempo de tratamiento térmico: a) tratamiento térmico a 450°C; b) Tratamiento térmico a 500°C; y c) Tratamiento térmico a 550°C

La Tabla 4.1 se muestran las propiedades mecánicas de un acero de vasija ASTM A533 Grado B Clase 1 irradiado y se comprara con el mismo material no irradiado, observando los valores de MHv donde la irradiación indujo un endurecimiento en el acero, siendo la bainita más dura que la ferrita, lo cual también fue observado en el acero JRQ envejecido por tratamiento térmicos.

Tabla 4:1 Propiedades mecánicas de un acero de vasija A 533 Grado B Clase 1, no irradiado e irradiado a $3.4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$ [24]

Acero A 533 Grado B Clase 1 utilizado en la construcción de una vasija									
Tratamiento	Esfuerzo de Cedencia (MPa)	Esfuerzo Máximo (MPa)	Deformación Total (%)		Reducción de Área (%)	Microdureza Vickers (MHv)		ΔMHv entre el material irradiado y no irradiado	
			GL=1.5in	GL=1in		Ferrita	Bainita	Ferrita	Bainita
No irradiado	432	615	29	29	72.3	209	230	3	12
						Promedio 217			
Irradiado a $3.5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$	430	600	20.2	24	71.55	212	242	Promedio 14	
						Promedio 231			

4.4 Propiedades Mecánicas de Tensión

El cálculo de las propiedades mecánicas de tensión, esfuerzo máximo (TS) y esfuerzo de cedencia (YS), se obtuvieron a partir de los valores de la MHv, utilizando las ecuaciones 2.5 y 2.6:

$$YS = -90.7 + 2.87MHv \text{ y } TS = -99.8 + 3.734 MHv \text{ [11].}$$

También se realizó la comparación de los resultados del esfuerzo máximo obtenidos mediante la ecuación 2.7:

$$TS = -202.38 + 3.819MHv.$$

Los resultados obtenidos para el acero JRQ tratado térmicamente son reportados en la Tabla 4.2, donde el promedio de la MHv corresponde a las medidas obtenidas en zonas aleatorias de la superficie del acero.

Tabla 4:2 Propiedades de tensión del acero JRQ obtenidas a partir de la MHv

JRQ									
Temperatura	Tratamiento (h)	Microdureza Vickers (MHv)		YS (MPa) Ec.2.5		TS (MPa) Ec. 2.6		TS (MPa) Ec.2.7	
		Ferrita	Bainita	Ferrita	Bainita	Ferrita	Bainita	Ferrita	Bainita
450°C	0	194	229	467/411	568/514	625	755	539	672
	Promedio	212		518/464		690		605	
	0.5	190	235	456	585	610	778	523	695
	Promedio	213		520		694		609	
	1	185	269	441	683	591	905	504	825
	Promedio	227		562		748		665	
	8	190	263	456	666	610	882	523	802
	Promedio	227		561		746		663	
	30	196	248	473	623	632	826	546	745
	Promedio	222		548		729		645	
	100	192	250	461	628	617	834	531	752
	Promedio	221		545		725		642	
	500	199	255	482	643	643	852	558	771
	Promedio	227		562		748		665	
	1000	192	238	461	594	617	789	531	707
	Promedio	215		528		703		619	
500°C	0.5	188	233	450	579	602	770	516	687

	Promedio	211		515		686		602	
	1	194	225	467	556	625	740	539	657
	Promedio	210		512		682		598	
	8	196	253	473	637	632	845	546	764
	Promedio	225		555		738		655	
	30	197	255	476	643	636	852	550	771
	Promedio	226		559		744		661	
	100	195	251	470	631	628	837	542	756
	Promedio	223		551		733		649	
	500	199	269	482	683	643	905	558	825
	Promedio	234		582		774		691	
	1000	190	236	456	588	610	781	523	699
Promedio	213		522		696		611		
550°C	0.5	188	240	450	600	602	796	516	714
	Promedio	214		525		699		615	
	1	196	251	473	631	632	837	546	756
	Promedio	224		552		735		651	
	8	202	250	490	628	654	834	569	752
	Promedio	226		559		744		661	
	30	203	252	493	634	658	841	573	760
	Promedio	228		564		750		666	
	100	200	243	485	608	647	808	561	726
	Promedio	222		546		727		644	
	500	202	245	490	614	654	815	569	733
	Promedio	224		552		735		651	
1000	197	235	476	585	636	778	550	695	
Promedio	216		531		707		623		

La Tabla 4.3 muestra la comparación de propiedades mecánicas de tensión de los aceros de vasija A533 y JRQ obtenidos por medio de ensayos de tensión y por medio de las ecuaciones anteriores a partir de los valores de MHv de las Tablas 4.1 y 4.2. Podemos observar que el tratamiento de 500h a 550°C reproduce muy cerca la MHv de la bainita del acero irradiado a $3.4 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, y se aproxima al de la ferrita (ver Tabla 4.1). Tomando en cuenta el valor de la MHv en la ferrita del material irradiado (ver Tabla 4.1) y sustituyendo el valor en la ec.2.7, se obtiene el valor de 607 MPa para TS (ver Tabla 4.3), el cual es muy cercano al obtenido en un ensayo de tensión, 600MPa para TS del acero de vasija irradiado. Como ya se mencionó el tratamiento de 500h a 550°C reproduce muy de cerca la MHv de la bainita del acero irradiado a $3.5 \times 10^{17} \text{ n/cm}^2$, y se aproxima al de la ferrita; así mismo, los valores de TS e YS

obtenidos a partir de las ec.2.5 y 2.6, para la ferrita, sobrepasan ligeramente los obtenidos en el acero de vasija irradiado. En base a este resultado los siguientes se llevaron a cabo solo en las muestras con tratamiento térmico a 550°C.

Los valores de TS y YS obtenidos con las Ecuaciones 2.5 y 2.6 no se ajustan al comportamiento del acero irradiado, pues los sobre estima; sin embargo, si lo hacen para los valores obtenidos en el acero JRQ de llegada (ver Tabla 4.1), también tomando en cuenta la MHv de la ferrita.

Como se observó en la figura 4.2 el tratamiento térmico, para las temperaturas estudiadas, induce un aumento de MHv en ambos microconstituyentes, y después de algún tiempo, la microdureza alcanza un valor máximo, dependiendo de la temperatura. Tomando en cuenta la relación $\Delta\sigma_y = 3.33\Delta HV$ [25], con el valor máximo de ΔHV , correspondiente al valor de la bainita después de 500 horas a 500°C, es equivalente a $\Delta\sigma_y = 133,2$ MPa. Este $\Delta\sigma_y$ está cerca del valor observado en los aceros de vasija de presión de un reactor con alto contenido en Cu sometido a una fluencia neutrónica de 2×10^{18} n/cm² (con un flujo de neutrones de 9×10^{10} n/cm²s) [25], tales valores de fluencia y flujo de acuerdo con la fluencia de un aceros de vasija de presión típico de un reactor de agua en ebullición (BWR) se acumularían a los 32 años a potencia total efectiva (EFPY), que corresponden a los 40 años de vida de diseño de las vasijas de presión de los reactores comerciales. Por el otro lado, este valor $\Delta\sigma_y$ también corresponde a una fluencia de neutrones de 1.7×10^{19} n/cm² (con un flujo de neutrones de 1×10^{14} n/cm²s) [25], por lo que es muy importante tomar en cuenta el flujo de neutrones cuando comparamos los resultados obtenidos de la misma fluencia de neutrones.

Tabla 4:3 Resultados de ensayos de tensión y cálculo de propiedades de tensión en aceros de vasija A533 Grado B Clase 1 y JRQ

Acero de vasija	Tratamiento	Ensayos de tensión		Calculo a partir de MHv					
		YS (MPa)	TS (MPa)	Ec.2.5 YS (MPa)		Ec.2.6 TS (MPa)		Ec.2.7 TS (MPa)	
				Ferrita	Bainita	Ferrita	Bainita	Ferrita	Bainita
A533 GB C1	No irradiado	432	615	509	571	680	758	595	675
A533 GB C1	Irradiado a 3.5×10^{17} n/cm ²	430	600	518	604	692	804	607	722

JRQ	Sin tratamiento	489	638	647	568	625	755	539	672
JRQ	550°C por 500h	-	-	490	614	654	815	569	733

4.5 Caracterización de Muestras

4.5.1 Difracción de Rayos X

La Figura 4.3, muestra los difractogramas con intensidades relativas obtenidos del acero JRQ antes y después de los tratamientos térmicos de revenido y del lado derecho se muestra el coeficiente de textura (Tc) en función de la microdureza. La intensidad mostrada en los difractogramas corresponden a los ángulos en $2\theta = 44.67^\circ$, 65.02° y 82.33° , los cuales son característicos de la fase ferrita y a su vez corresponden a los planos (110), (200) y (211) respectivamente [26]. Se observa que esta fase se mantiene para los diferentes tiempos de tratamiento térmico. La fase ferrita presenta un sistema cubico centrado en el cuerpo con parámetros de red de $a=b=c= 2.86640$ y $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$; y grupo espacial $Im3m$ (229) [26]. Mediante el análisis cuantitativo también se determinó el coeficiente de textura (TC_{hkl}) utilizando la ecuación 2.10 [27].

$$TC_{(hkl)} = 100 \cdot \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_{(hkl)}}{I_0(hkl)}}$$

Podemos observar en la Figura 4.3 del lado derecho la evolución de la textura en la superficie de la muestra en función de la microdureza relacionándose mediante una ecuación polinómica. Donde el acero JRQ en condición inicial, tiene una orientación cristalográfica (110), (211) y (200), la cual es típica de la fase ferrita. En las muestras obtenidas a un tratamiento de 450°C , no se modifica la textura (110), (200) y (211), respecto al acero en condición inicial; sólo incrementa la orientación (200) en 0.5 y 30 horas; a un tratamiento de 500°C el aumento en la orientación (200) se da a 0.5 y 1 hora; mientras que a 550° en los distintos periodos de tiempo la orientación cristalográfica regresa a las condiciones iniciales de la ferrita (110), (211) y (200) respectivamente.

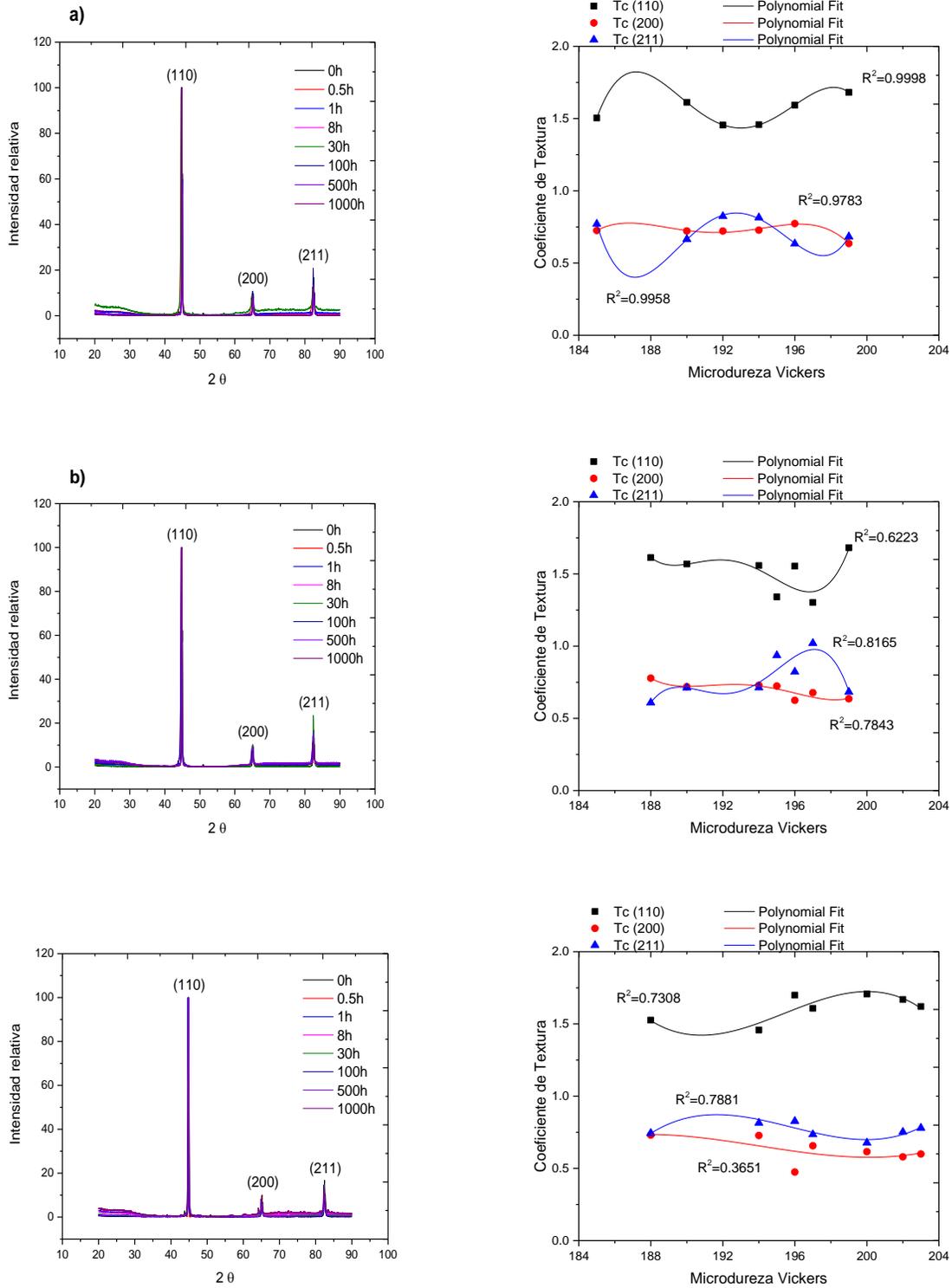


Figura 4:3 Difractogramas de Rayos X y coeficiente de textura de acero JRQ sometido a tratamientos térmicos de revenido: a) 450°C; b) 500°C; y c) 550°C

Es importante hacer notar también que en la Figura 4.3 se observa un ensanchamiento de los picos de difracción en los patrones de DRX con el incremento del tiempo. Este comportamiento está vinculado también al tamaño de grano nano-métrico de la fase formada, en este caso la fase ferrita. El tamaño del cristal se determinó a partir del ensanchamiento del pico más intenso de difracción de rayos X y la formula de Scherrer, ecuación 2.9 [18].

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta}$$

El crecimiento de los grano implica el desplazamiento de los bordes de grano, impidiendo que algunos grano crezcan a costa de otros, en este caso los átomos se difunden a través de los bordes de grano y, en consecuencia el crecimiento de los granos está relacionado con la energía de activación necesaria para que el átomo salte a través del borde de grano [28]. Los resultados del tamaño de grano respecto a los diferentes tratamientos térmicos se muestran en la Figura 4.4, donde podemos observar que en un tratamiento a 450°C el tamaño de grano disminuye a 0.5 horas y a 1 hora regresa a su tamaño original para posteriormente disminuir en los siguientes periodos de tiempo, sin volver a su tamaño original; en un tratamiento de 500°C el tamaño de grano disminuye en todos los periodos de tiempo respecto al tamaño de grano inicial (0h), sin embargo aunque aumenta de 1 a 500 horas no alcanza el tamaño original del grano; y en un tratamiento a 550°C el tamaño de grano incrementa entre 1 y 8 horas esto quiere decir que este tratamiento suministra la energía de activación necesaria para que los átomos se difundieran a través de los bordes de grano incremente el tamaño de grano, sin embargo en periodos largos de 30 a 1000 horas el tamaño de grano disminuye aproximadamente la mitad de su tamaño original, debido al fenómeno de recristalización, y en consecuencia el acero se ablanda como se muestra en la Figura 4.2 donde la microdureza disminuye después de 30h de tratamiento térmico en las tres temperaturas.

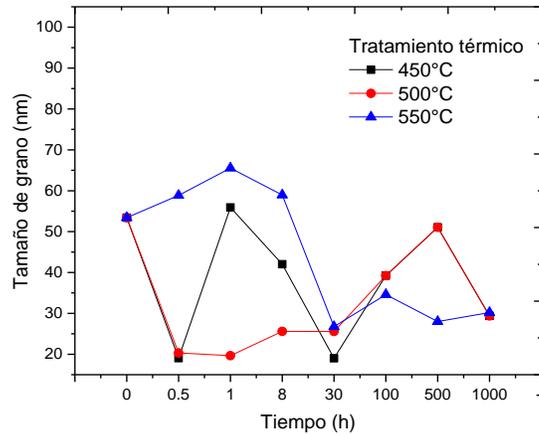


Figura 4:4 Evolución del tamaño de grano del acero JRQ sometido a diferentes tratamientos térmicos de revenido, obtenido a partir de los difractogramas de la Figura 4:3

4.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El análisis por MEB se utilizó para determinar la microestructura, composición química y forma, tamaño y distribución de los precipitados del acero JRQ. En la Sección 4.2 se observó que la microestructura consta de dos microconstituyentes, la ferrita y la bainita. La Figura 4.5 muestra la morfología de los precipitados presentes en la bainita: a) Sin tratamiento térmico, b) Tratamiento térmico por 30h, c) Tratamiento térmico por 500h y d) Tratamiento térmico por 1000h; se puede observar que la forma y distribución es diferente en función al tiempo de cada tratamiento térmico. La mayor parte de los precipitados que se observan a esta escala en el acero con 30 horas de tratamiento tienen forma cilíndrica; mientras que los presentes en el acero sin tratamiento térmico y los de las muestras con 500 y 1000 horas de tratamiento tienen forma esférica.

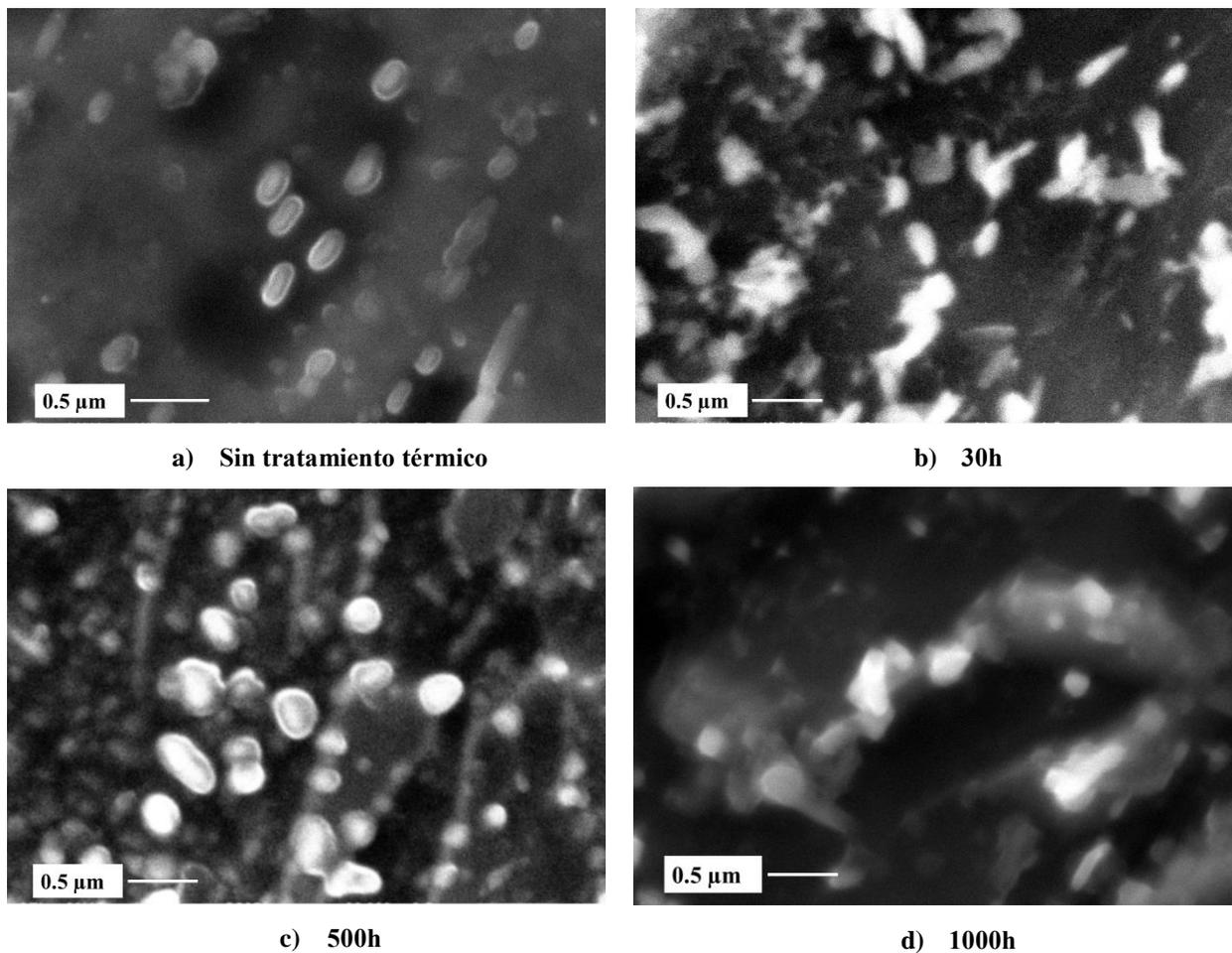


Figura 4:5 Distribución de precipitados presentes en bainita del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C

Mediante el análisis químico de EDS en los precipitados de las diferentes muestras analizadas en MEB, se determinó la estequiometría probable de los mismos, esta se presenta en la Tabla 4.4, presentándose con mayor frecuencia la estequiometría M_2C y M_3C en muestras sin tratamiento térmico; las muestras con tratamiento térmico de 30h al igual que las de 1000h muestran una estequiometría con mayor frecuencia de MC , M_2C ; y para las muestras con tratamiento térmico de 500h solo se presenta la estequiometría preferencial de M_2C .

Tabla 4:4 Estequiometría probable de precipitados presentes en el Acero JRQ sometido a tratamientos térmicos, por medio del análisis de EDS en MEB

Tratamiento térmico	Estequiometría
0h	MC, M ₂ C, M ₃ C, M ₄ C, M ₅ C, M ₆ C
30h	MC, M ₂ C, M ₃ C, M ₄ C
500h	M ₂ C, M ₃ C, FeC
1000h	MC, M ₂ C, M ₃ C, M ₇ C, M ₁₄ C

Centrándonos en los resultados a 550°C la Figura 4.6 muestra el comportamiento de la microdureza y el número de precipitados por μm^2 en función del tiempo, la Figura 4.6b) muestra que la mayor cantidad de precipitados por unidad de área se presenta después de una permanencia de 500 horas a 550°C, lo cual coincide con el inicio de la disminución de la MHv de la bainita, esto es posiblemente a que en este punto se presenta un proceso de envejecimiento por precipitación [29].

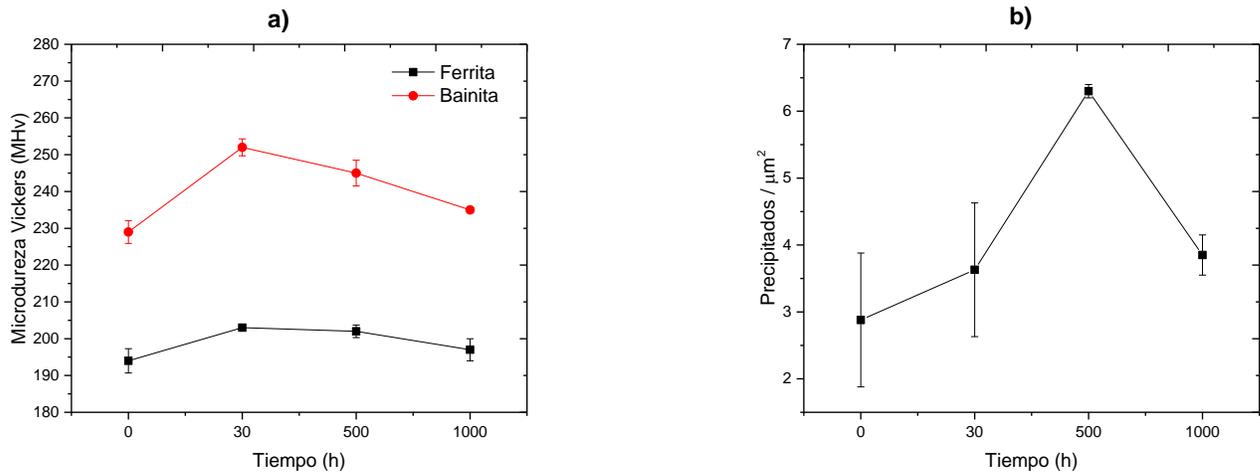


Figura 4:6 Comportamiento de: a) Microdureza Vickers y b) Número de precipitados presentes en bainita del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C

La Figura 4.7 muestra la composición química de los microconstituyentes del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C, lo cual produce un ablandamiento de la matriz por la depleción de los elementos de aleación en bainita mostrada en la Figura 4.7a). El comportamiento de la MHv es similar en ambos microconstituyentes, sin embargo, en el caso de la ferrita el envejecimiento por precipitación

es menor respecto al de bainita debido a que su contenido de elementos de aleación es menor, como se aprecia en la Figura 4.7b).

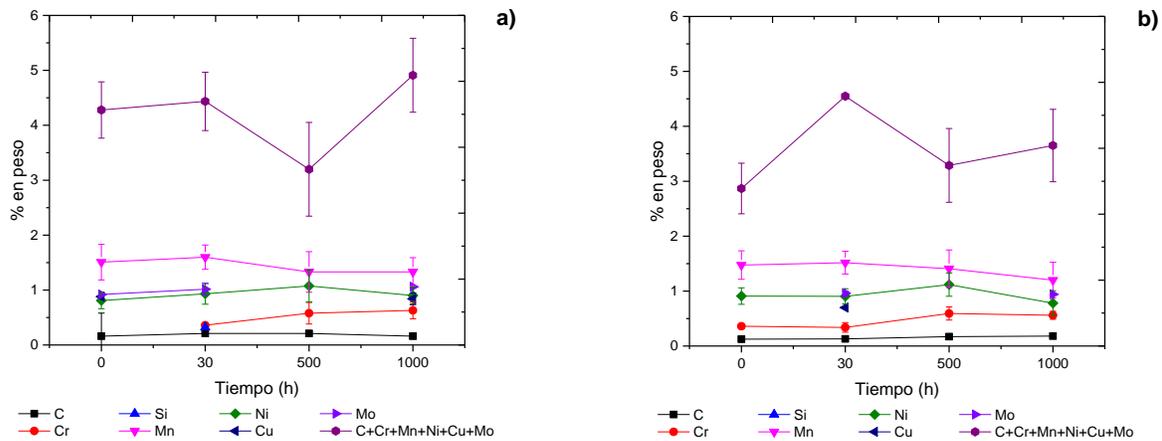


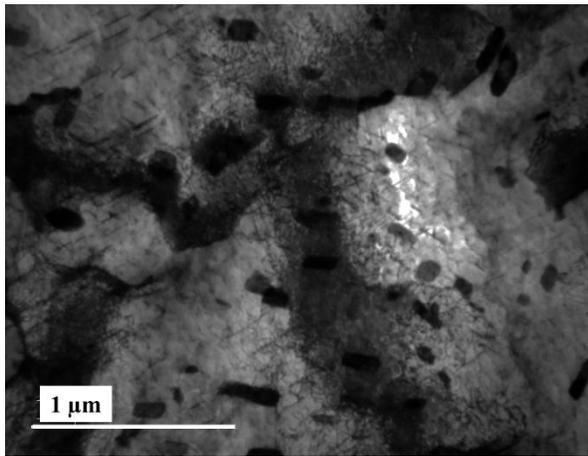
Figura Ilustración 4:7 Composición química de los microconstituyentes del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C: a) Bainita y b) Ferrita

4.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

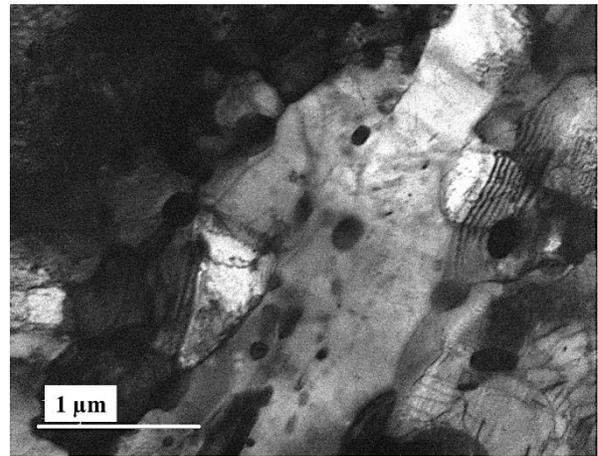
Mediante el análisis por MET se determinó la morfología y composición química de la matriz del acero, así como el tipo, tamaño y distribución de precipitados. La Figura 4.8 muestra las imágenes, obtenidas por MET en Campo Claro, de la microestructura del acero JRQ sometido a distintos tratamientos térmicos, se puede observar que la forma y distribución de los precipitados es diferente en función de cada tratamiento térmico debido a que el aumento de temperatura a 550°C aumenta la cinética de precipitación.

En la microestructura inicial del acero JRQ (ver figura 4.8a) se observan precipitados que cambian su forma y distribución respecto al tiempo de tratamiento térmico. A su vez la mayor parte de los precipitados que se observan a esta escala en el acero con 30 horas de tratamiento (ver figura 4.8b) son más gruesos, tienen forma esférica en las proximidades de los límites de grano. Mientras que los precipitados con 500h de tratamiento térmico tienen forma de cilindros más alargados (ver figura 4.8c), su localización de muchas de estas partículas a lo largo de los límites de grano es una característica más del envejecimiento por precipitación y también es responsable de que los límites de grano no se hayan desplazado (crecimiento de grano) promoviendo un grano fino en la microestructura, sin embargo, a 1000

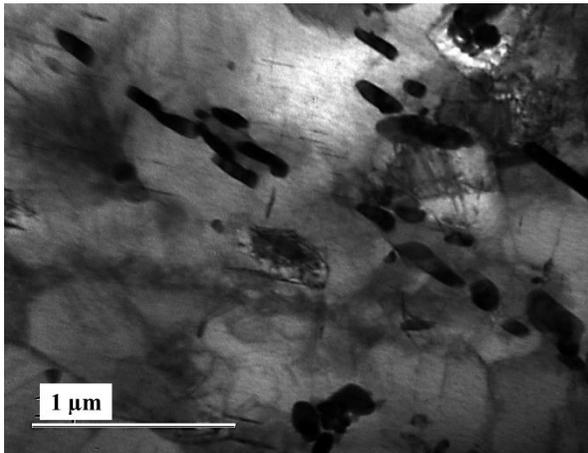
horas de tratamiento los precipitados tienen forma amorfa (ver Figura 4.8d), y también se encuentran a largo de los límites de grano.



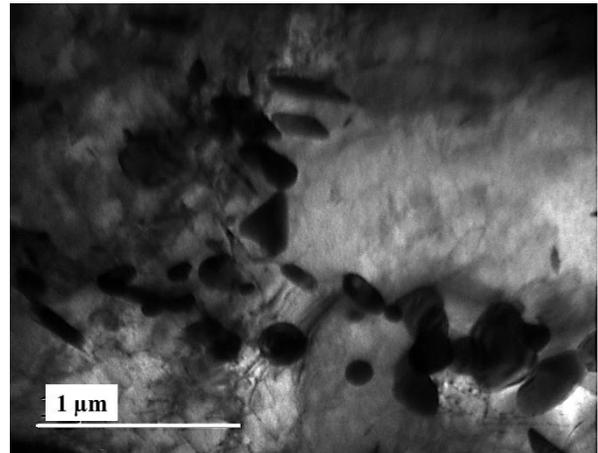
a) Sin tratamiento térmico



b) 30h



c) 500h



d) 1000h

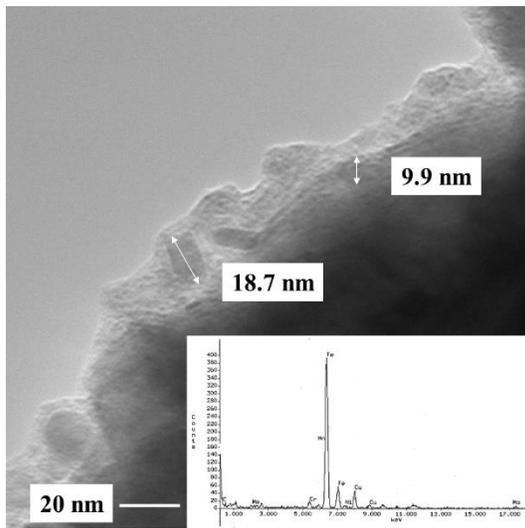
Figura 4:8 Microestructura del acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C: a) Sin tratamiento térmico, b) 30h de tratamiento, c) 500h de tratamiento y d) 1000h de tratamiento

Mediante el análisis químico de EDS en los precipitados de las diferentes muestras analizadas en MET, se determinó la estequiometría probable de los mismos, esta se presenta en la Tabla 4.5.

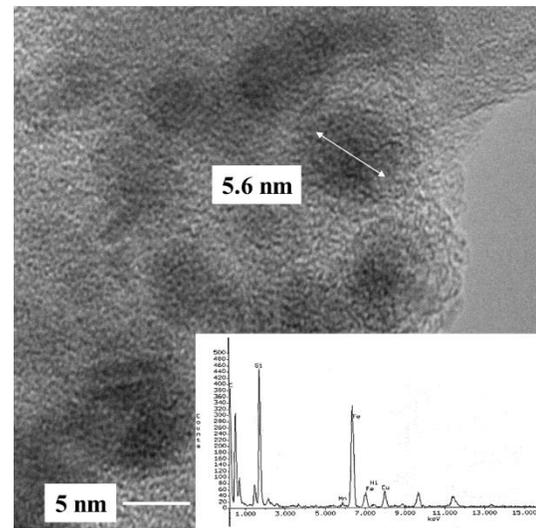
Tabla 4:5 Estequiometria probable de precipitados presentes en el Acero JRQ sometido a tratamientos térmicos, por medio del análisis de EDS

Tratamiento térmico	Estequiometria
0h	MC, M C ₇ , M C ₁₀₃
30h	MC, M ₃ C, M ₇ C, MC ₅ , MC ₈ , MC ₂₂
500h	MC, M ₂ C, M ₂₅ C, M ₂₃ C
1000h	MC, MC ₂ , MC ₇ , MC ₁₁ , MC ₁₅ , MC ₂₂

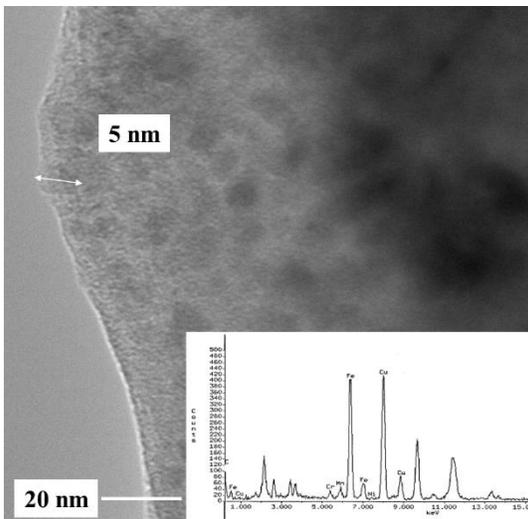
La Figura 4.9 muestra las imágenes obtenidas en MET de nanoprecipitados con contenido de Cu, en el acero JRQ tanto en el material de llegada como en el tratado térmicamente a 550°C durante diferentes tiempos, de igual manera se representa esquemáticamente en la Figura 4.10a, donde se puede observar que en los tratamientos de 500 y 1000 horas se encuentran nanoprecipitados ricos en Cu, aumentando el contenido de Cu conforme aumenta el tiempo de tratamiento térmico, sin embargo se observa una disminución en el tamaño de nanoprecipitados (Figura 4.10b), este resultado indica no sólo una evolución de la concentración de Cu en los nanoprecipitados presentes en el acero de llegada, sino también un cambio de tamaño de acuerdo al tratamiento térmico, como se muestra en la Figura 4.10c, la correlación entre el contenido de cobre en los nanoprecipitados disminuye de manera exponencial al aumentar el tamaño de los mismos.



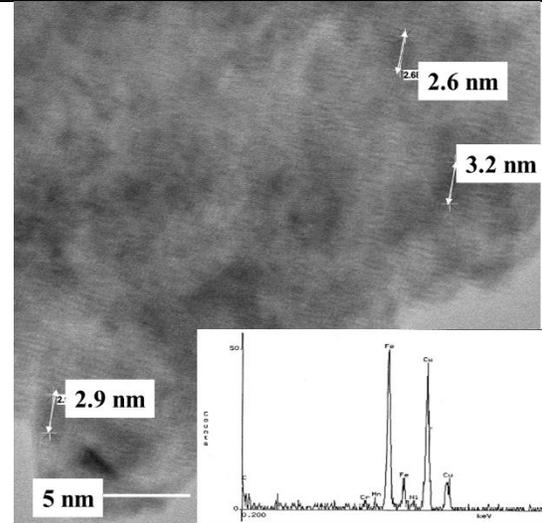
Elemento	C	Mn	Fe	Mo	Ni	Cr	Cu
% en peso	60.91	0.36	27.25	0.13	1.42	0.88	9.9



Elemento	C	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
% en peso	72.39	0.30	13.64	2.26	0.25	11.25



Elemento	C	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu
% en peso	10.51	1.73	0.32	23.36	0.28	61.9



Elemento	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni
% en peso	0.76	0.50	32.62	65.18	0.94

Figura 4:9 Precipitados con contenido de Cu, en acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C

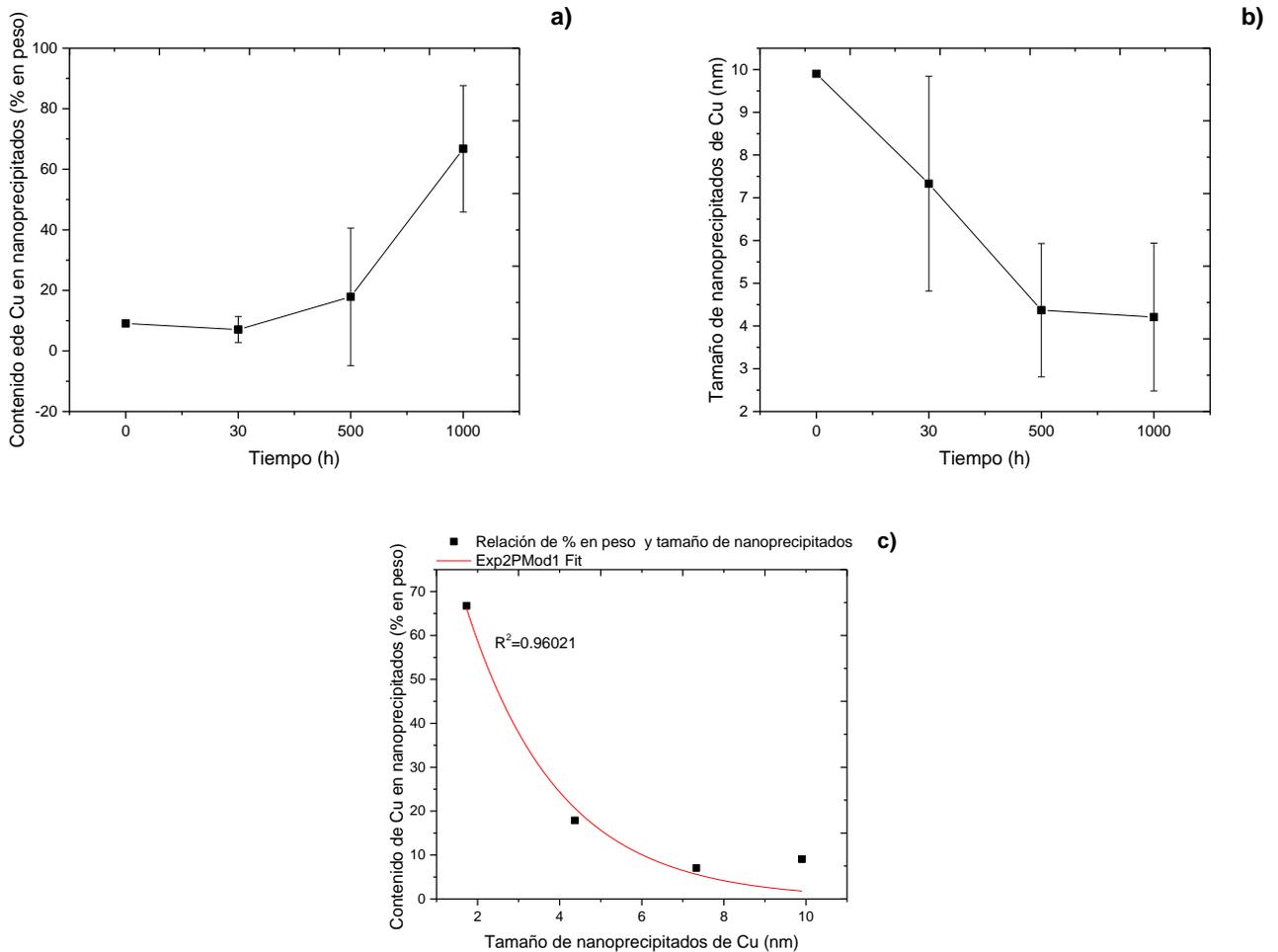


Figura 4:10 Representación gráfica de la evolución de a) Contenido de Cu en nanoprecipitados y b) Tamaño de nanoprecipitados de Cu; c) Correlación entre % en peso y tamaño de los nanoprecipitados en acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a 550°C

El efecto de la irradiación de neutrónica sobre las propiedades mecánicas del acero de vasija del reactor es sensible a la formación de precipitados de cobre. Para las aleaciones Fe-Cu a 290°C irradiadas con neutrones el incremento de dureza está en función del contenido en cobre [30], sin embargo, los resultados en este trabajo demuestran que hay una disminución de dureza después de 30h a 550°C (ver Figura 4.6) y un aumento en el contenido de cobre en los nanoprecipitados (ver Figura 4.10^a). La precipitación de cobre en el acero JRQ envejecido a 550°C tiene un coeficiente de difusión de $2.3162 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, fue calculado utilizando la siguiente ecuación (4.1) [31]:

$$D_{Cu}(T) = 7.08 \exp\left(-\frac{2.53 \text{ eV}}{kT}\right) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad \text{ec. (4.1)}$$

donde D_{Cu} es el coeficiente de difusión del Cu, k la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta. El coeficiente de difusión a $550^{\circ}C$ es menor que el coeficiente de difusión $1.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ del cobre bajo irradiación de neutrones en una aleación Fe-1.3at.% Cu a $290^{\circ}C$ [31], esto quiere decir que la temperatura de $550^{\circ}C$ no suministra la suficiente energía para alcanzar la difusividad del cobre de una aleación irradiada con neutrones, sin embargo, la Figura 4.11a muestra el aumento de la distancia de difusión después de 30 horas al mismo tiempo que aumenta la velocidad de difisión (ver Figura 4.11b).

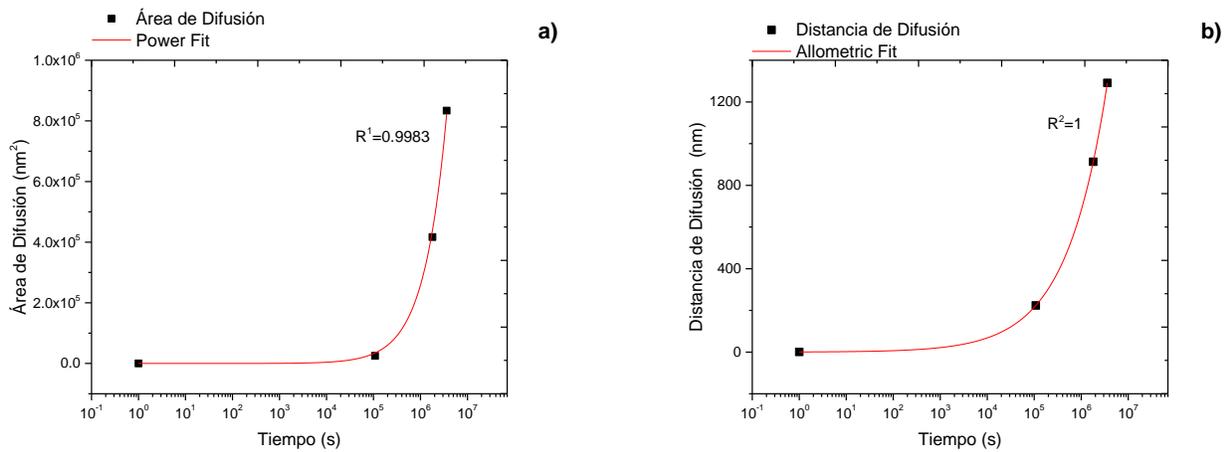


Figura 4:11 Representación gráfica de la evolución de a) Área de difusión y b) Distancia de Difusión del cobre respecto al tiempo en acero JRQ sometido a tratamientos térmicos a $550^{\circ}C$.

Conclusiones

En este trabajo se obtuvieron las condiciones de tratamiento térmico que reproducen las propiedades mecánicas (MHv, TS y YS) de un acero de vasija irradiado por 8 años a una fluencia de 3.5×10^{17} neutrones/cm² y a una temperatura de 290°C. Con lo que se concluye que un tratamiento de revenido de 500h a 550°C en un acero JRQ reproduce las propiedades de este acero de vasija irradiado.

Como parte importante del presente trabajo, las pruebas realizadas en el acero nos mostraron que la ferrita es la que proporciona las propiedades mecánicas de tensión por ser una fase más estable, ya que su valor de dureza permanece casi constante a pesar de los tratamientos térmicos y también en el material irradiado, y puesto que las propiedades mecánicas en el material irradiado a 3.5×10^{17} n/cm² no cambian respecto a las del material sin irradiar, más si se ve un incremento en dureza, principalmente en la bainita (aunque no se ve en los resultados de Esfuerzo de tensión ni en el Esfuerzo de cedencia, pero si en la ductibilidad que se indica por medio del porcentaje de deformación total, como se muestra en la Tabla 1).

Un tratamiento térmico de revenido de 550°C indujo un endurecimiento en el acero JRQ debido al fenómeno de precipitación.

Se observó que la mayor cantidad de precipitados por unidad de área se presenta después de una permanencia de 500 horas a 550°C, lo cual coincide con el inicio de la disminución de la MHv, esto nos indica que en este punto se presentan un proceso de envejecimiento por precipitación, lo cual produce un ablandamiento de la matriz por la depleción de los elementos de aleación que estaban inicialmente en solución sólida.

Los nanoprecipitados ricos en Cuse presentan después de un tratamiento por 500h a 550°C aumentando su contenido conforme aumenta el tiempo de envejecimiento.

REFERENCIAS

- [1] B. Tissot , Quel avenir pour les combustibles fossiles?, J. L. Bobin, E. Hufte y H. Nifenecker, Edits., Les Ulis: Enviromement-Economie, EDP Sciences, 2005, p. 155.
- [2] IAEA-TECDOC-1230, References Manual on the IAEA JRQ Correlaion Monitor Steel for Irradiation Damage Studies, International Atomic Energy Agency, July 2001.
- [3] C. Lemaignan, Structural Materialsunder irradiation, in notes of The 2006 frédéric Joliot & Otto Hann summer School on Nuclear Reactors: challenges and Innovation for light water reactors, Cadarache, Francia 23 august-1september 2006.
- [4] G.R. Odette, G.E. Lucas, in L.E. Steele, Editor, Radiation Embrittlement of Nuclear Reactor Pressure Vessel ASTM-STP 909, Philadelphia USA American Society for Testing and Materrals, p. 206, (1986).
- [5] Donald R., Olander, Fundamental aspects of nuclear reactor fuel elements, Techinal information center. Energy Research and Development, administration. Departament of nuclear engineering. University of California, Berkeley,1976.
- [6] K. Fujii, K. Fukuya, N. Nakata, K. Hono, Y. Nagai, M. Hasegawa, Hardening and microstructural evolution in A533B steels under high-dose electron irradiation, J. Nucl-Mater. 340 (2005) 247-258.
- [7] G. Guy Albert, Physical Metallurgy for Engineers, Addison-Wessley, 1962, p. 50.
- [8] X. M. Wang, The aging behavior for low Caron baainitic steel bearing Cu-Nb, Materials Science Forum 1 (2005) 2475-479.
- [9] E.P. DeGramo, J.T. Black, K.A. Kohser, Materials and processesin manufacturing, USA: Macmillan Publishing Company, 1979. p.40
- [10] ASTM E 92-82, 1996. Test method for Vickers Hardness of metallic materials.
- [11] E.J. Pavlina, C.J. VanTyne, Correlation of yield Strength and tensile strength with hardness for steels, JMEPEG 17 (2008) 888-893.
- [12] ASTM A 370-11. 2011, Standard test methods and Definitions for mechanical testing if steel products.
- [13] P.M. Solá, Tratamientos térmicos de los metales, MARCOMBO, S.A., 1991.p.43-55.
- [14] A.J. Tolley.
- [15] D. William, C.B.Carter, Transmission Electron Microscopy Part 1: Basics, second ed., Springer, 1996.
- [16] F. Smith, A primer in applied radiation physics, World Scientific, 2000.
- [17] M. Orellana, Microanálisis pordispersion de energias de rayos X (XEDS), Malaga, 2010.
- [18] B. Cullity, S. Stock, Elements of X-Ray Diffraction, 3rd ed., Prentice-Hall In, 2001, pp. 167-171.
- [19] J. Renau, Piqueras, M. Faura, Principios básicos del Microscopío Electrónico de Barrido, Seccion de Microscopía Electrónica de Barrido, Centro de Investigación Valencia.
- [20] S. K. Ghosh, A. Halder, P. P. Chattopadhyay, On the Cu precipitation behavior in thermomechanically processed low carbon microalloyed steels, Materials Science and Engineering, A519 (2009) 88-93.

- [21] R. P. Kolli, D. N. Seidman, The temporal evolution of the decomposition of a concentrated multicomponent Fe- Cu-based steel, *Acta Materials* (2008).
- [22] M. J. Yacamán, J. Reyes, *Microscopía Electrónica: Una visión del microcosmos*, Primera ed., Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología Fondo de Cultura Económica, 1995.
- [23] ASTM-E384. Standard Test Method for Microhardness of Materials.
- [24] L.C. Longoria, A.L. Medina Almazán, Informe técnico anual 2010 del proyecto CA- 709, Evolución Tecnológica para la extensión de licencia de Operación de la Central Nucleoeléctrica de Laguna Verde (CNLV), Cuarta etapa” IT.TM/CA-709-01 Rev.0, Enero 2011.
- [25] Peter B. Wells, Takuya Yamamoto, Brandon Miller, Tim Milot, James Cole, Yuan Wu, G. Robert Odete, Evolution of manganese–nickel–silicon-dominated phases in highly irradiated reactor pressure vessel steels, *Acta Mater*, 80 (2014) 205-219 .
- [26] W. D. Callister, Jr., D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering An Introduction*, Eighth ed., WILEY, p. 437.
- [27] S. Golubov, Y. N. Osetsky, A. Serra, A. Barashev, The evolution of copper precipitates in binary Fe-Cu alloy during ageing and irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 226 (1995) 252-255.
- [28] F. Christien, A. Barbu, Modelling of copper precipitation in iron during thermal aging and irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 324 (2004) 90-97.