

Tesis de Posgrado

Carburos estables en aleaciones de metales de transición

Piotrkowski, Rosa

1990

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Piotrkowski, Rosa. (1990). Carburos estables en aleaciones de metales de transición. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2381_Piotrkowski.pdf

Cita tipo Chicago:

Piotrkowski, Rosa. "Carburos estables en aleaciones de metales de transición". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1990.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_2381_Piotrkowski.pdf

Rosa

Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Tema de Tesis:
**Carburos Estables en Aleaciones de
Metales de Transición**

Autor:
Rosa Piotrkowski

Director de Tesis:
Dr. Raúl A. Versaci

Lugar de Trabajo:
Comisión Nacional de Energía Atómica
Departamento de Materiales (CAC)

Tesis presentada para optar al título de
Doctor en Ciencias Físicas

- 1990 -

2381
y. 2

A mi madre.

Quiero agradecer:

A la Comisión Nacional de Energía Atómica, especialmente al Departamento Materiales por haber facilitado sus instalaciones y equipos.

Al Dr. Raúl A. Versaci por la dirección de esta Tesis.

A la Dra. Fanny Dymont por la dirección en los temas de difusión de radiotrazadores, hasta 1985.

A los Dres. Alan D. Le Claire (Harwell, Inglaterra), José Abriata (CAB), Armando Fernández Guillermet (CAB), Eduardo García (CAC), Ruth Tendler (CAC), Juan Carlos Crespi (CAC) y Miguel Ipohorski (CAC) por el valioso asesoramiento en distintos temas y por su estímulo.

A la inapreciable ayuda técnica de Susana Bermúdez, Ricardo Montero y Ramón Castillo Guerra en Metalografía, Fabiana Bottini y Susana Losada en Microscopía Electrónica de Barrido, Gustavo Kamenetzky (Dto. Física) en Difracción de Rayos X, Rubén González en Microsonda Electrónica, Oscar Carpineta en Tratamientos Térmicos y Corte de muestras, Gustavo Galambos en Electrónica y en Tratamientos Térmicos, Pablo Nieto y Félix Segovia en Fotografía, Julio Papalia en Taller de Vidrio, Julio Kovacs en Procesador de Texto. Reitero el agradecimiento a Pablo Nieto por el trabajo de fotografía de esta presentación.

A los integrantes del Departamento Química de Reactores por la colaboración complementaria en microscopía electrónica de barrido.

A muchos colegas del Departamento Materiales, con los que comparto el constante deseo de aprendizaje y superación personal, entre los que me interesa nombrar a aquéllos con los que discutí o estudié temas relacionados con esta Tesis : Silvia Balart, Alicia Denis, Elena Forlerer, Susana Kurokawa, Maruja Ortiz, Eduardo Vicente, Gustavo Vigna y última en el alfabeto pero no en mi corazón, la inolvidable Aída Wilhelm, que se fue prematuramente de este mundo.

A Ana M. Lerner (Dto. Reactores) por su generosa colaboración en la elaboración del programa de computación que figura en el segundo apéndice.

Al Proyecto Multinacional de Investigación y Desarrollo en Materiales OEA-CNEA por ayuda económica parcial para la impresión de esta Tesis.

A mi querido esposo Mario y mis queridos hijos Gustavo y Laura por la comprensión y estímulo constantes.

Resumen

En el presente trabajo se identificaron con diferentes técnicas los carburos estables en aleaciones de metales de transición de gran interés tecnológico: un conjunto de tres aceros de alta aleación tipo M2 de diferente composición en los que el tungsteno y/o el molibdeno han sido total o parcialmente reemplazados por niobio, y una aleación Zr-2.5% peso Nb.

El acero M2 es un acero rápido para herramientas de uso universal y el Zr-2.5% peso Nb es el material base de los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU. La estabilidad de los carburos se estudió en el marco de la teoría de Goldschmidt de aleaciones intersticiales.

En los aceros la identificación de carburos estables se hizo mediante la determinación de la composición metálica de los mismos con un analizador dispersivo en energía adosado al microscopio electrónico de barrido. Se identificaron los carburos MC y M_6C , típicos del acero M2. Se estudió además la distribución en tamaño y la distribución espacial de los carburos luego de distintos tratamientos térmicos, y se hizo la correlación de la microestructura con la dureza y la presencia o no del fenómeno de endurecimiento secundario.

En Zr-Nb se hizo un estudio de las fases α y β presentes luego de distintos tratamientos térmicos con técnicas metalográficas de microscopía óptica y electrónica de barrido y con la guía del diagrama de equilibrio de Abriata y Bolcich. Las interfases α - β de Zr-2.5% Nb fueron caracterizadas como caminos rápidos de difusión, con técnicas de difusión de radiotrazadores aplicando el modelo Fisher-Bondy-Martin. Se promovió la precipitación de carburos mediante tratamientos térmicos de difusión de carbono a alta temperatura y precipitación a temperatura menor. Los carburos fueron posteriormente identificados como $(Zr,Nb)C_{1-x}$ con técnicas de microscopía electrónica de barrido, microsonda electrónica y difracción de rayos X.

Indice

Introducción

1. **Fundamentos.**
 - 1.1. **Carburos de Metales de Transición**
 - 1.1.1. Aleaciones Intersticiales
 - 1.1.2. Metalurgia Física de las Aleaciones Intersticiales
 - 1.1.3. Carburos Estables de Metales de Transición
 - 1.2. **Transformaciones de Fase Sólido-Sólido**
 - 1.2.1. Introducción
 - 1.2.2. Transformaciones de Nucleación y Crecimiento
 - 1.3. **Difusión en Sólidos**
 - 1.4. **Difusión en Interfases**
 - 1.4.1. **Caracterización de las Interfases α - β de la Aleación Zr-2.5% Nb por Difusión de Radiotrazadores**
 - 1.4.1.1. Materiales
 - 1.4.1.2. Procedimiento Experimental
 - 1.4.1.2.1. Obtención de las Interfases Naturales α - β
 - 1.4.1.2.2. Experiencias de Difusión
 - 1.4.1.3. Resultados
 - 1.4.1.4. Discusión
 - 1.4.1.5. Conclusiones
2. **Aceros Rápidos para Herramientas.**
 - 2.1. **Introducción**
 - 2.2. **Microestructura de aceros rápidos**

- 2.3. Aceros rápidos con Nb
- 2.4. Análisis de carburos estables en aceros tipo M2 que contienen Nb
 - 2.4.1. Procedimiento Experimental
 - 2.4.2. Descripción de Algunas Técnicas Experimentales
 - 2.4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido
 - 2.4.2.2. Microanálisis de Pequeñas Partículas Extraídas con Réplicas de Carbono
 - 2.4.3. Resultados y Discusión
 - 2.4.4. Conclusiones
- 3. Aleación Zr-2.5% Nb
 - 3.1. Fases del Sistema Zr-Nb
 - 3.2. Uso de la Aleación Zr-2.5% Nb
 - 3.3. Precipitación e Identificación de Carburos en una Aleación Zr-2.5% Nb
 - 3.3.1. Introducción
 - 3.3.2. Procedimiento Experimental
 - 3.3.3. Cálculo
 - 3.3.4. Resultados y Discusión
 - 3.3.4.1. Microscopía electrónica de barrido
 - 3.3.4.2. Difracción de Rayos X
 - 3.3.4.3. Análisis con Microsonda Electrónica
 - 3.3.5. Conclusiones

Referencias

Apéndices

Introducción

Los carburos de metales de transición fueron y son en la actualidad tema de muchos y diversos trabajos de investigación básica y tecnológica en los que se estudian sus propiedades cohesivas, termodinámicas y su comportamiento como materiales macroscópicos o como fase intersticial precipitada en distintas aleaciones.

En cuanto a la precipitación de fases intersticiales en aleaciones se dan dos situaciones opuestas, ya que el efecto puede ser beneficioso y por lo tanto buscado, o perjudicial. Como ejemplo podemos citar el de los aceros inoxidable austeníticos destinados a servicio a altas temperaturas, a los que se agrega *Ti* para estabilizar los carburos de tipo *MC* (*M* por metal). Estos carburos, si están finamente dispersos mejoran la dureza y la resistencia al creep del acero. Además, y esto es fundamental, este carburo estabiliza la estructura oponiéndose a la precipitación del carburo $M_{23}C_6$ rico en *Cr*, que se formaría preferentemente en los bordes de grano. Al empobrecer los bordes de grano de *Cr*, la precipitación de $M_{23}C_6$ promovería la corrosión intergranular.

En el presente Trabajo de Tesis se estudiaron los carburos en dos materiales distintos, siendo ambos aleaciones de metales de transición de enorme interés tecnológico: un conjunto de aceros de alta aleación, llamados aceros rápidos de herramientas de tipo *M2*, y una aleación Zr-2.5% Nb que es el material de los tubos de presión de los reactores de uranio natural y agua pesada tipo CANDU, como es nuestra Central Nuclear Embalse. Las técnicas empleadas fueron metalografía óptica y electrónica, microanálisis de partículas, técnicas de difusión de radiotrazadores y difracción de rayos X.

Los aceros tipo *M2*, cuya composición en % en peso es típicamente (6W, 5Mo, 4Cr, 2V, 0.8C) satisfacen en la actualidad un 50% del mercado de aceros rápidos para herramientas. La microestructura de este acero en el estado blando en que es adquirido consiste en carburos estables finamente dispersos en la matriz ferrítica. Cuando posteriormente son sometidos a tratamientos térmicos de templado y revenido, la microestructura consiste en carburos primarios y secundarios (éstos últimos precipitados durante los revenidos), embebidos en una matriz de martensita revenida. Los carburos

más importantes que aparecen son MC , M_2C , M_6C y $M_{23}C_6$. Son precisamente los carburos los que confieren al material sus propiedades: resistencia mecánica a alta temperatura, dureza, resistencia al desgaste, capacidad de corte. Se analizó la estabilidad de carburos en aceros de tipo $M2$ en los que el W y/o el Mo se han reemplazado total o parcialmente por Nb . El Nb es un fuerte formador de carburos y ya se ha incorporado en algunos aceros rápidos para herramientas, reemplazando en parte metales estratégicos como el W , el Mo o el V . Sin embargo, la composición más adecuada, que dé lugar a propiedades iguales o mejores a las del acero $M2$ no ha sido alcanzada, y este trabajo intenta ser una contribución en ese sentido.

En Zr el C es conocido como una impureza indeseable pues perjudica la resistencia a la corrosión del metal, ya que el ataque corrosivo ocurre preferentemente en las zonas que rodean a los carburos. El agregado de Sn al Zr , como en el caso de la aleación Zircaloy-2 ($1.5Sn$, $0.13Fe$, $0.01Cr$), neutraliza en gran parte este efecto perjudicial del C . En cambio en las aleaciones $Zr - Nb$, la presencia de los carburos es sumamente perjudicial, pues pueden contribuir a la captación de H , y por ende a la tan indeseada fragilización diferida inducida por H de los tubos de presión de las centrales nucleares tipo CANDU, hechos de este material. Los tubos de presión contienen por especificaciones unas 500 ppm de C . Este contenido puede eventualmente aumentar si no se toman las debidas precauciones dado que el gas anular en contacto con los tubos es dióxido de carbono. Puede haber contaminación proveniente de otras fuentes. Por ello se decidió estudiar la precipitación de carburos en $Zr-2.5\% Nb$, material constituyente de los tubos de presión a fin de conocer la velocidad a la que ocurría dicha precipitación, y el tamaño y la distribución de las partículas.

Este Trabajo de Tesis está presentado en tres capítulos. En cada capítulo hay algunas secciones que tienen la finalidad de ampliar y consolidar el conocimiento y otras que describen el trabajo experimental y cálculo, así como resultados y conclusiones.

El primer capítulo describe las propiedades generales de los carburos de metales de transición y hace una reseña de dos importantes temas de la metalurgia que estuvieron presentes a lo largo del trabajo: las transformaciones de fase sólido-sólido y la difusión en sólidos. En el último tema se ha particularizado en la difusión a lo largo de bordes de separación entre dos fases sólidas. Los materiales que utilizamos son multifásicos y los bordes de fase juegan un rol fundamental en sus

propiedades.

El segundo capítulo se refiere a los aceros rápidos para herramientas. Estos sistemas multicomponentes son muy complicados como para ser estudiados desde el punto de vista básico, aunque existen trabajos muy serios y multidisciplinarios de cálculo de diagramas de equilibrio y de diseño de nuevas aleaciones en distintos laboratorios del mundo. En general el conocimiento de estos materiales, imprescindible por la importancia tecnológica de los mismos, es semi-empírico. Es por ello que previamente a la presentación de nuestros resultados se hizo una descripción bastante detallada de algunos de los trabajos más importantes sobre el tema. Nuestra determinación experimental de cuales son los carburos estables en tres aleaciones ensayadas para aceros rápidos para herramientas es un aporte por un lado, a los bancos de datos de desarrollo de nuevas aleaciones, y por otro. a los de determinación de diagramas de equilibrio de sistemas multicomponentes, siempre tan necesitados de datos experimentales para el ajuste de sus parámetros.

El tercer capítulo se refiere al sistema Zr-Nb. Este sistema, además de su indudable interés tecnológico, contribuyó a dilucidar, en trabajos de otros autores, el mecanismo de difusión llamado anómalo de los metales IV-B entre los que se cuenta el Zr. La formación e identificación de carburos en una aleación Zr-2.5 % Nb, es también una contribución al conocimiento del diagrama ternario Zr-Nb-C, del que existen sólo algunos cortes isotérmicos en la literatura.

Capítulo 1

Fundamentos

1.1 Carburos de Metales de Transición

La importancia de los carburos de los metales de transición es enorme tanto desde el punto de vista de los conocimientos básicos como en las aplicaciones, ya sea como componentes únicos o como fases presentes en distintas aleaciones.

Diversos e importantes trabajos de los últimos años están dedicados a dilucidar la naturaleza de la cohesión que se da en estos compuestos a partir de la estructura electrónica o estableciendo la relación que se da entre la misma con las propiedades termodinámicas [MAR86, FER89, KAU71, LEE87, MOI82, LOW87, BUR85]. El desafío consiste en entender estos materiales que presentan características metálicas desde el punto de vista de la conducción eléctrica y covalentes desde el punto de vista de las propiedades mecánicas.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, podemos citar, además de los que detallaremos en los siguientes capítulos, algunos de los numerosos trabajos sobre carburos estables en las aleaciones de metales duros [HIB81, BAY84, QUI84, SUR86, JAY86, NIK84], los revestimientos [STE185, STER85], los aceros inoxidable [LEW65, KUO85, AND80, AND85, KES85] y las superaleaciones [SPI82, MUR86].

Dado que los carburos forman parte de una categoría de materiales que son las aleaciones intersticiales, daremos primero una reseña de ese tema.

1.1.1 Aleaciones Intersticiales

La importancia de las aleaciones intersticiales en metalurgia puede ponerse de manifiesto si consideramos unos pocos ejemplos [GOLBT].

Las aleaciones intersticiales son el producto principal, que puede ser tanto intencional como involuntario, en la industria del acero. Los llamados metales duros, refractarios, usados en herramientas, son sustancialmente aleaciones intersticiales. La difusión en estado sólido y la oxidación, ya sea en volumen, en bordes de grano o en bordes de fase, depende en gran parte de la presencia de átomos intersticiales. Los procesos de endurecimiento superficial tales como el nitrurado, involucran la entrada de átomos intersticiales en la red. La ocurrencia de microsegregación de átomos intersticiales en dislocaciones, bordes de grano o inclusiones, es la que determina con frecuencia la resistencia mecánica o la fractura de las aleaciones, para su uso en condiciones normales o de muy alta o muy baja temperatura. Se pueden crear aleaciones intersticiales artificiales por irradiación nuclear. Los materiales capaces de soportar temperaturas muy altas, como son las turbinas, los elementos de cohetes o para hornos, requieren propiedades refractarias excepcionales que pueden ser provistas por ciertos compuestos intersticiales.

La propiedad esencial de estas aleaciones, es que los átomos intersticiales tienen un comportamiento muy diferente en las distintas fases de la aleación. La ligadura de los átomos de carbono en el hierro es distinta para las distintas estructuras, y esto dio lugar al desarrollo del acero, con todas sus implicancias. El hecho de que la ligadura de los intersticiales en otros metales de transición sea tan fuerte les confiere a algunas aleaciones intersticiales sus especiales propiedades mecánicas y refractarias.

En el desarrollo de aleaciones, se da unas veces la necesidad de introducir intersticiales para mejorar la termofluencia (creep), el endurecimiento o las propiedades refractarias, y otras veces, se da la necesidad de eliminar intersticiales, ya que pueden ser las fuentes puntuales de inicio de fisuras y debilidad mecánica.

Para definir aleaciones intersticiales se pueden adoptar dos puntos de vista diferentes. Por un lado se puede considerar la existencia per se de una entidad que sería la red del metal puro, actuando como

anfitrión de los átomos más pequeños que ocupan los intersticios. Este concepto fue desarrollado por primera vez por Hägg [HAG31] en su trabajo acerca de la estructura de carburos, nitruros, hidruros y boruros. Sin embargo, precisamente en todos los carburos y otros compuestos intersticiales de los metales de transición, los átomos no metálicos forman parte integral de la red, y sin ellos, la red tendría una estructura diferente. El concepto de Hägg, en cambio, sólo es válido para las soluciones sólidas intersticiales.

Para definir en forma más completa una aleación intersticial, hay que especificar, además de la estructura geométrica de la misma, las características de la unión entre los átomos que la integran. De este modo, se puede definir una aleación intersticial como aquella en que la ligadura metal-metal sigue siendo la dominante, en tanto que los átomos no metálicos son lo suficientemente pequeños como para acomodarse en la red metálica distorsionando lo menos posible la simetría tipo metálica. El hecho de permitir algo de distorsión es importante para definir mejor las aleaciones intersticiales.

Según Goldschmidt [GOL67], sería preferible considerar en principio a todos los metales como si fueran aleaciones intersticiales, siendo el metal puro un caso particular donde los sitios intersticiales están ocasionalmente vacíos. Los intersticiales vacíos actuarían así como una especie de vacancias, pasibles de ser ocupadas por electrones o átomos sin cambios muy importantes en la energía, y pasibles de migrar. Un aspecto esencial de las aleaciones intersticiales es pues, que suelen tener propiedades metálicas, lo que se debe a que es la unión metálica la que prevalece. Con la definición más amplia de Goldschmidt se puede entender que átomos relativamente grandes como O , Si , también puedan ser considerados intersticiales.

Si se examina en la Tabla Periódica la estructura cristalina de los elementos metálicos, que son 109, se ve que en el 50% de los casos ésta es compacta, con número de coordinación 12 (cúbica de caras centradas, *fcc*, o hexagonal compacta, *hcp*). Las desviaciones de esas estructuras, o bien son variantes de las mismas, o, como en el caso de la estructura cúbica de cuerpo centrado (*bcc*), con número de coordinación 8, se debe a la superposición de otros factores, como es el caso del *Fe*, cuya estructura *bcc* a bajas temperaturas se debe a efectos magnéticos. En cambio de los 18 metales de transición de los grupos IV, V y VI, sólo 4, o sea el 22%, son de estructura compacta. Por otra parte, sus carburos y nitruros más ricos en metal sí tienen estructura compacta. Visto de este modo,

la introducción de los pequeños átomos no metálicos hace que las estructuras sean "más metálicas". Este efecto de los átomos intersticiales debe atribuirse básicamente a su acción como donores de electrones a los orbitales *d* de los átomos de metales de transición.

Las aleaciones intersticiales se pueden clasificar en los siguientes tipos:

- a) soluciones sólidas intersticiales, por ejemplo *C* en austenita, *O* en *Ti* y *Zr*.
- b) compuestos intersticiales, por ejemplo carburos en aceros y en metales de transición: *WC*, *TiC*, etc., nitruros como el *Fe₄N*, hidruros, algunos óxidos y siliciuros.
- c) Etapas de transición entre a) y b), como la martensita en aceros, semicarburos ricos en metal.
- d) Situaciones intersticiales transitorias o flujo de intersticiales, como ocurren en difusión y oxidación.
- e) Intersticiales creados artificialmente por irradiación.

Los elementos que pueden entrar intersticialmente en las redes metálicas son átomos no metálicos como *H, C, N, O, B, Si, P* y *S*; en ciertas condiciones átomos metálicos del mismo u otro tipo: vacancias y electrones.

El *Si* y el *B* presentan en algunos casos fuertes ligaduras *Si-Si* y *B-B*, o sea que son un caso intermedio entre aleaciones intersticiales y compuestos intermetálicos. El *P* y el *S* sólo a veces actúan como intersticiales.

1.1.2 Metalurgia Física de las Aleaciones Intersticiales

En esta sección si bien nos referiremos a aleaciones intersticiales en general, el interés estará focalizado en los carburos.

La relación de tamaños atómicos favorable entre el átomo metálico y el intersticial es una condición necesaria pero no suficiente para que se forme una aleación intersticial. Cuando esta relación es menor de 0.59, la aleación intersticial se ve favorecida. De acuerdo al criterio del tamaño, los átomos que potencialmente son intersticiales son *H, O, N, C, B, Si*. Sin embargo, hay que tener en

cuenta que los radios efectivos de los átomos intersticiales depende del metal que los rodea y crece ligeramente con el aumento de contenido de intersticiales.

Un aspecto esencial de estas aleaciones es que la propiedad metálica de conductividad eléctrica se mantiene. En consecuencia no son aleaciones intersticiales los compuestos fuertemente iónicos u homopolares aunque la relación de tamaño indicaría que sí, como suele ocurrir con los óxidos. Existen también casos límite en los que el Si , O , S , y P pueden actuar como átomos intersticiales y dar compuestos metálicos cuando son aleados con metales de transición. Tal es el caso de TiO , ZrP , CeS y numerosos siliciuros. Además, el límite entre compuestos intersticiales y compuestos intermetálicos también es muy tenue, y aún los metales pueden entrar intersticialmente en la red, aunque a veces sólo en forma transitoria. Para la teoría de la difusión es muchas veces sustancial la existencia de átomos metálicos intersticiales. Existen además teorías que consideran al átomo no metálico, cuando es incorporado en la red, como metálico; la red metálica expandida que rodea a los átomos intersticiales ejerce una presión interna tan poderosa sobre los mismos que obliga a que sus electrones de valencia contribuyan a los orbitales d de los átomos metálicos, con lo que se transforma en una configuración efectivamente metálica. El límite está en que cuando la electronegatividad del átomo intersticial es muy alta, no se puede formar una aleación metálica, con lo que quedan excluidos los halógenos, que se combinan con los metales para dar sales iónicas.

En las redes metálicas existen intersticios tetraedrales y octaedrales. Los pequeños átomos de H , C , N , eligen el intersticio adecuado por razones de tamaño y por razones de simetría del mismo. La Fig. 1.1 muestra los tamaños atómicos de los elementos. Una característica más de los átomos intersticiales es su rápida difusividad en las redes metálicas. Esto se puede ver en la Fig. 1.2 donde se comparan los coeficientes de difusión de H , N , C y elementos sustitucionales en la ferrita.

Los compuestos intersticiales están cerca de una composición estequiométrica, por ejemplo M_4X , M_2X , MX (M : metal; X : no metal), pero tienen una gran propensión a considerables rangos de homogeneidad, a veces incluso excluyendo la relación estrictamente estequiométrica.

La característica de los metales de transición es presentar sus orbitales atómicos internos (s , p , y d) incompletos, y que estos orbitales se van llenando gradualmente a lo largo de los períodos de la Tabla Periódica. Esto es lo que los hace receptivos de átomos intersticiales donores de electrones, C , N , O e

H. Se produce un proceso de hibridización de los orbitales *s*, *p* y *d*, concepto introducido por primera vez por Pauling, debido a la pequeña diferencia de energía que existe entre ellos. La expansión en bandas de los niveles *3d* y *4s* en los metales de transición, se intensifica cuando disminuye la distancia interatómica de la red, más aún para *4s*, con lo que se da un solapamiento y a veces entrecruzamiento entre los niveles. Esta distribución es fuertemente dependiente de la temperatura y la presión, y es la que explica la propensión de los metales de transición a sufrir cambios de fase polimórficos. La provisión de electrones por parte del átomo no metálico aumenta esta hibridización y facilita la unión metal-no metal. El proceso no llega a ser una ionización, el átomo no metálico permanece esencialmente en estado atómico. Por ejemplo, en *CW* el volumen molecular (12.94 \AA^3) resulta de sumar los volúmenes atómicos de los elementos *W* (9.53 \AA^3) y *C* (3.37 \AA^3). Este tipo de ligadura atómica difiere mucho de la que existe en carburos de metales que no son de transición, como es el caso de carburos de *Al* o *Ca*, que tienen propiedades no metálicas y unión de tipo covalente. La red cristalina en esos casos está gobernada por el átomo no metálico.

Si observamos la estructura cristalina de los metales de transición, vemos que a lo largo de cada período de la Tabla Periódica, hay una transición progresiva (*bcc*) \rightarrow (*fcc*) o (*hcp*). Esto significa que a medida que se agregan electrones, las estructuras cristalinas tienden a ser más compactas. Del mismo modo, si se agregan átomos intersticiales, que sería otra forma de agregar electrones a la red, los compuestos intersticiales que ocurren tienen estructura compacta. Es interesante relacionar este hecho con la formación de carburos en los aceros aleados. El *Fe*, el *Mn* y aún el *Cr*, ocupan una posición límite, y, por lo tanto, son propensos a formar carburos metaestables y fácilmente transformables en los aceros de baja aleación, una situación opuesta a los carburos muy estables, refractarios de *Ti*, *V*, también *Cr*, *W*, *Mo*, de los aceros de alta aleación. El *Co* y el *Ni* presentan ya carburos inestables. La posición crítica del *Fe* en cuanto a la formación de carburos, junto con la diferencia en la solubilidad del carbono en las fases γ (austenita, *fcc*) y α (ferrita, *bcc*), son las claves de la metalurgia del hierro.

En el primer período largo, β -*Ti*, *V*, *Cr*, δ -*Mn*, δ -*Fe* y α -*Fe* son estructuras *bcc*; *Co*, *Ni* y *Cu* presentan estructuras compactas *fcc* o *hcp*. En el segundo período largo, β -*Zr*, *Nb*, *Mo*, son *bcc*; *Tc*, *Ru*, *Rh*, y *Ag* tienen estructura compacta. En el tercer período largo β -*Hf*, *Ta* y *W* son *bcc*; *Re*, *Os*, *Ir*, *Pt* y

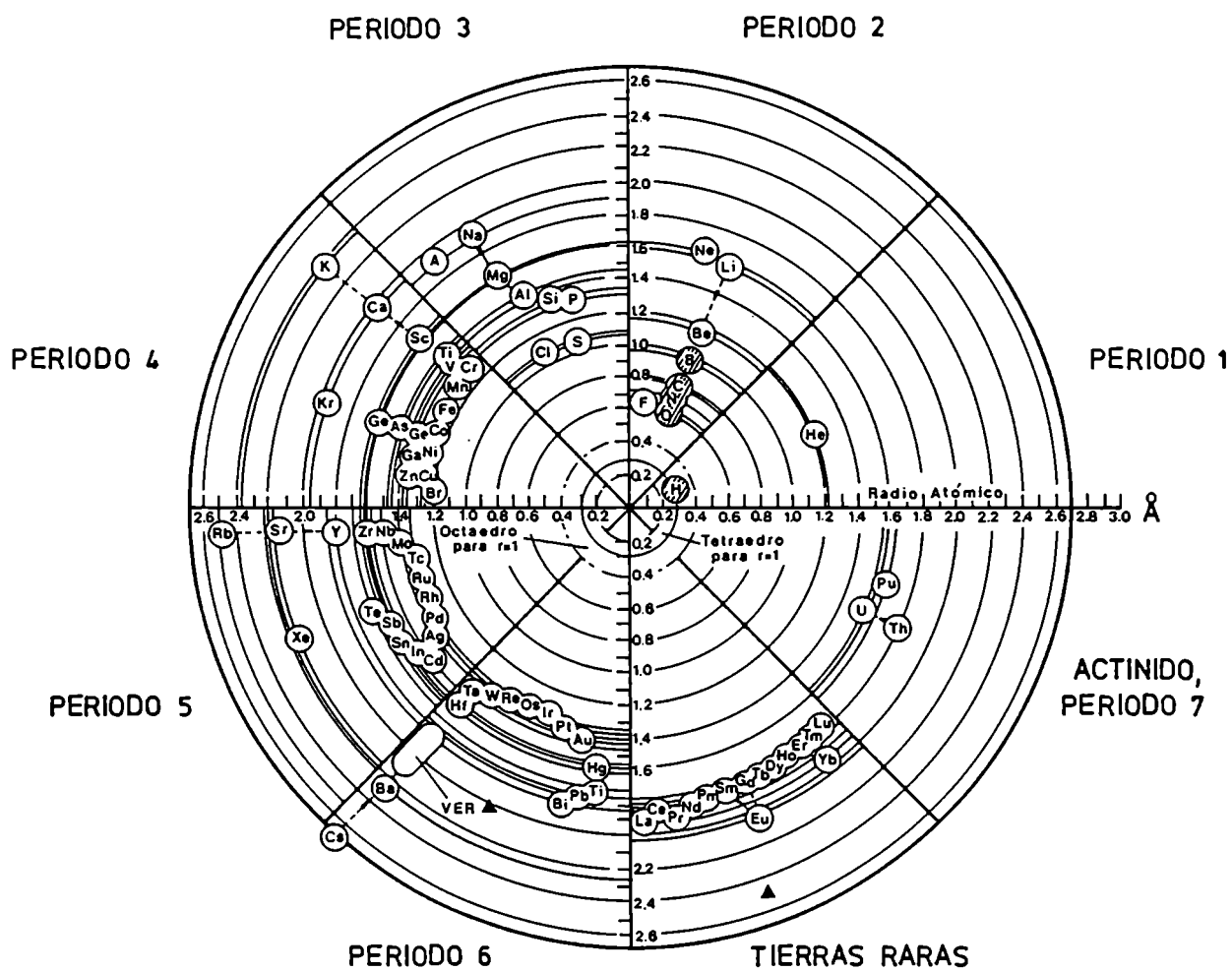


Figura 1.1: Tamaño atómico de los elementos (Å). A cada periodo de la Tabla Periódica le corresponde un cuadrante del círculo [GOL67].

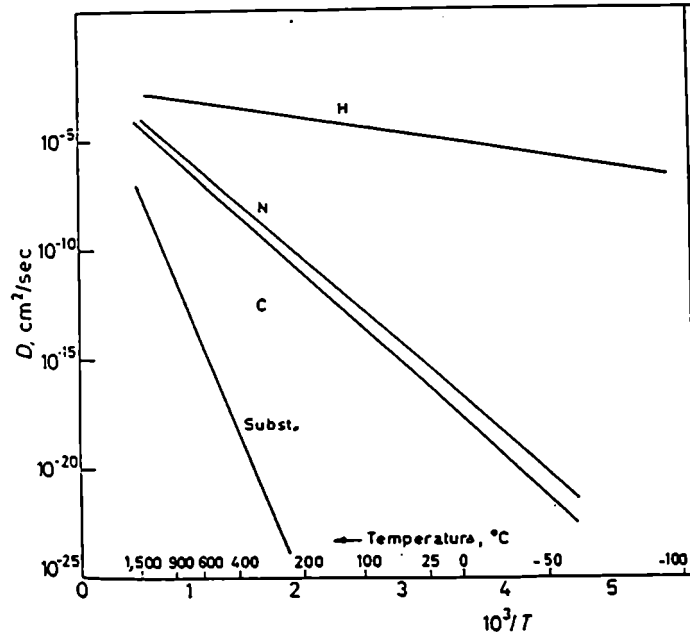


Figura 1.2: Difusividad de elementos sustitucionales e intersticiales en la ferrita [DAR59]

Au son estructuras compactas. Entre los transuránicos, $\beta\text{-Th}$, Pa y $\gamma\text{-U}$ son *bcc*. Todos estos metales de transición que presentan fase *bcc*, presentan carburos estables, siendo en general la estructura de estos carburos compacta, *fcc* o *hcp*. La Fig. 1.3 muestra una sección de las Tabla Periódica donde se señalan los metales de transición que son formadores de carburos. Existe una correlación perfecta entre la presencia de fase *bcc* y la habilidad de formar carburos, que por otra parte tienen la propiedad de compactar la red.

También existen correlaciones interesantes entre dos propiedades físicas y la posición de los elementos en la Tabla Periódica, y también con los respectivos carburos. Dichas propiedades son la temperatura de fusión y la compresibilidad. En los compuestos la temperatura de fusión, y, en mayor medida, el calor de formación y la inversa de la compresibilidad, son indicadores de la afinidad que existe entre los elementos y de la fuerza de la ligadura. De ellos, el que se conoce en forma más completa para la mayoría de los compuestos es la temperatura de fusión.

Dentro de cada grupo, pasando del primer al tercer periodo, los puntos de fusión de los metales y sus carburos crece regularmente, y caen en forma abrupta al pasar a los actínidos. Los carburos que tienen la estructura $CINa$ (*cF8*), son los que presentan los mayores puntos de fusión, mucho

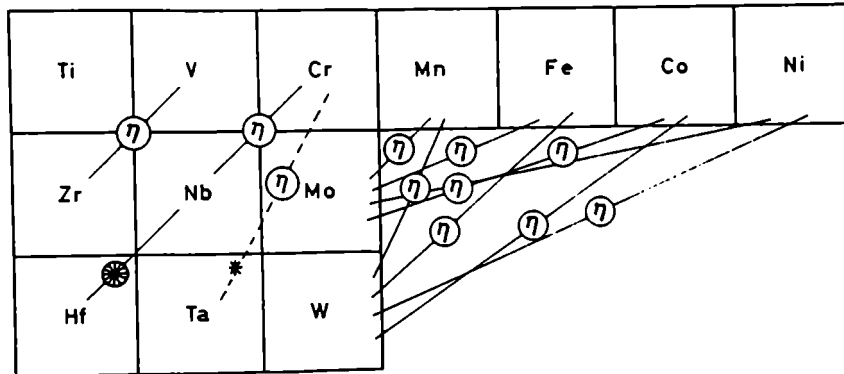


Figura 1.3: Metales formadores de carburos. Se señalan los pares de metales que forman el carburo doble η [GOL67]

mayores que la de los respectivos metales. Si llamamos θ a la temperatura de fusión podemos definir un parámetro significativo que es $\Delta\theta = (\theta_c - \theta_m)$, donde θ_c es la temperatura de fusión del compuesto intersticial y θ_m es la del metal puro. $\Delta\theta$ decrece al pasar de los grupos IV al V y del V al VI. En VI esta diferencia se hace nula o negativa, excepto para el uranio. La temperatura de fusión del metal sobrepasa a la de su compuesto al mismo tiempo que la estructura $ClNa$ es abandonada. El descenso continúa hacia los grupos VII y VIII y se produce la inestabilidad y desaparición de los carburos. Esta transición va de acuerdo con la transición bcc a fcc en las estructuras de los metales simples.

Se pueden dividir los metales de transición formadores de carburos en tres grupos de acuerdo al signo de $\Delta\theta$. a) $\Delta\theta$ positiva implica carburos de estructura compacta, cúbica o hexagonal. Vale para Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta . b) $\Delta\theta$ nula o casi nula implica las complejas y múltiples estructuras de los carburos de Cr, Mo, Mn y Fe . c) $\Delta\theta$ es negativa para los carburos de estructura hexagonal simple y compacta de W .

Un parámetro aún más útil para evaluar las ligaduras entre C y M (M : metal) dentro del carburo, y por ende, su estabilidad, es $\Delta\theta/\theta_m$. La Fig. 1.4 muestra la variación de este parámetro

para los distintos metales y, dentro de cada metal, para sus distintos carburos. Existe una evidente correlación entre los radios atómicos de los metales y $\Delta\theta$: la fuerza de su ligadura y su estabilidad. dentro de cada periodo, se favorecen para los átomos de metales de transición de mayor radio.

Se sacan también interesantes conclusiones, y coherentes en gran medida con las anteriores, si se analizan los valores de compresibilidad (χ) de los metales. La inversa de esta cantidad es una medida directa de la fuerza de la ligadura, o sea de la resistencia de los átomos a ser presionados, y, por lo tanto a ser separados; también opera en este sentido la distancia interatómica, si se mantienen constantes otros factores. La Fig. 1.5 muestra la variación de χ con el radio atómico. Dentro de cada periodo, χ crece con el radio atómico, y ambas variables se hacen mínimas al mismo tiempo. Las pendientes de las curvas son sensibles a la estructura. Para la curva correspondiente a cada periodo, la inversión de la pendiente se da en el punto en que se pasa de la estructura (*bcc*) a una compacta (*fcc* o *hcp*). Este punto mínimo, donde se invierte la pendiente, marca también el límite entre los metales formadores y no formadores de carburos. Los formadores de carburos están restringidos a la parte descendente de la curva.

Así el agregado progresivo de electrones causado por un aumento en el número atómico a lo largo de un periodo puede ponerse en paralelo con el agregado de electrones por medio de la adición de átomos intersticiales; de ambos modos se incrementa la fuerza de la ligadura, aunque el agregado de intersticiales introduce direccionalidad en la unión y por lo tanto fragilidad. Los compuestos intersticiales que tienen estructura compacta, tienen, como los metales, planos compactos con una secuencia de apilamiento ABABA... o ABCABC... Los átomos no metálicos están insertos entre planos de átomos de metal, y sus ligaduras direccionales impiden el deslizamiento fácil entre los planos, o sea que operan como trabas de las capas metálicas.

Sobre las partes ascendentes de las curvas, ambas maneras de agregar electrones debilita la unión, las distancias interatómicas aumentan, y los duros carburos se convierten en *C* en solución y grafito. En cambio la solubilidad del *C* en los metales que están en la parte descendente de las curvas es muy baja. La compresibilidad de los compuestos intersticiales es considerablemente más baja que la de los metales originarios, lo que nuevamente muestra el aumento de la fuerza de la ligadura que ocurre al agregar intersticiales. Por ejemplo, para el TiC , $\chi = 0.47 \times 10^{-6} cm^2/kg$, en tanto que para

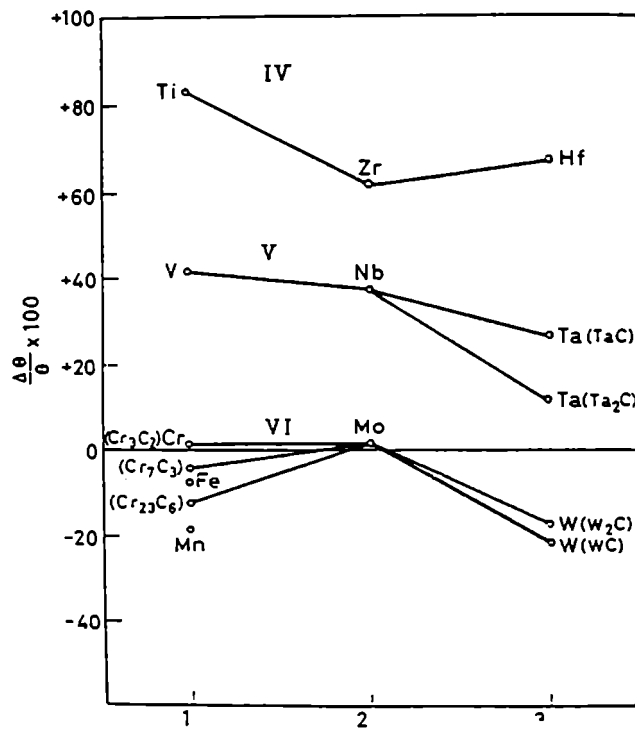


Figura 1.4: Relación entre los puntos de fusión de los carburos y el metal en función de la posición en la Tabla Periódica. (θ temperatura absoluta)

el Ti es $\chi = 1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{kg}$.

Los compuestos intersticiales binarios son capaces de formar soluciones sólidas, por agregado tanto de elementos metálicos como no metálicos. Por ejemplo $\text{ZrC} < - > \text{NbC}$ o $\text{ZrC} < - > \text{ZrN}$. El grado de intersolubilidad depende del isomorfismo de los dos compuestos, de los tamaños relativos de los átomos y de su electronegatividad. O sea que se cumplen las mismas reglas que las formuladas por diversos autores como Hume-Rothery, Miedema, Darken y Gurry [HUM34, HUM69, MIE73, MIE76, DAR53] para los metales puros, aunque con algunas diferencias. Por ejemplo, y para hablar de carburos, TiC y WC , de diferente estructura, son parcialmente intersolubles y en un grado que depende de la temperatura.

Además de las soluciones sólidas, existen también compuestos intersticiales ternarios de estructura nueva como los carburos de aceros rápidos para herramientas M_6C ($\text{Fe}_4\text{W}_2\text{C}/\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$), que a la vez pueden disolver otros elementos metálicos.

1.1.3 Carburos Estables de Metales de Transición

La Tabla 1.1 presenta las propiedades de los carburos simples de los metales de transición [GOL67].

Tabla 1.1. Estructura y propiedades de carburos binarios estables o metaestables de metales de transición

Metal Base	Carburo	Estructura cristalina Tipo =	Parám. (Å)	A	Densidad (g/cm ³)	Pto. Fusión (°C)	$\theta - \theta_m$ (°C)	Calor de Formación (kcal/g át) **						
Ti	TiC_{1-x}	Cúbica B1	4.3280	x=0	8	4.24	3140	+1310						
			4.3127	x=0.4					4.57					
Zr	ZrC_{1-x}	Cúbica B1	4.6983	x=0.05	8	6.572	3550	+1680						
			4.6910	x=0.45					6.294					
Hf	HfC_{1-x}	Cúbica B1	4.6430	x=0	8	12.67	3690	+1660						
			4.6190	x=0.49										
V	V_2C_{1-x}	Hex.CPL'3	a=2.902	x=0	3	5.665	2200	+300						
			c=4.577											
			a=2.855	x=0.06										
VC_{1-x}	Cúbica B1	4.1655	x=0.13	8	5.649	2630	+1030							
		4.1310	x=0.37					5.607						
Nb	Nb_2C_{1-x}	Hex.CPL'3	a=3.127	x=0	3	7.796	3100	+630						
			c=4.972											
			NbC_{1-x}	Cúbica B1					4.4707	x=0.01	8	7.788	3480	+1030
Nb_4C_3	Trigonal	4.4318	x=0.23	7.716										
Ta	Ta_2C_{1-x}	Hex.CP	a=3.106	x=0	3	15.22	3400	+400						
			c=4.945											
Cr	$Cr_{23}C_5$	Cúbica compleja D_{8h}	10.60		116	6.97	1580	-300						
			Cr_7C_3	Hex.compleja P31C					a=4.53		80	6.92	1665	-200
			Cr_3C_2	Ortorrémbrica D_{2h}^{14}					a=2.62					
			b=5.53											
			c=11.47											
Mo	Mo_2C	Hex.CPL'3	a=3.0026		2	9.66	2410	+110						
			c=4.7288											
	MoC	Hex.simple	a=2.898		2	9.46	2690	+120						
			c=2.809											
MoC	Hex.mod.	a=2.2952		8										
MoC	Cúbica B1 (altas T)			8										

Metal Base	Carburo	Estructura cristalina Tipo =	Parám.	A *	Densidad (g/cm ³)	Pto. Fusión (°C)	ΔH_f (°C)	Calor de Formación (kcal/g át) **
W	W_2C	Hex. CPL 3	a=2.992 c=4.722	2	17.20	2600	-530	-6.3
	W_3C	Cúbica B1 (altas T)	4.16 a 4.22 a	8				
	W_4C	Hex. simple D_{2h}	a=2.9053 c=2.8368	2	15.77	> 2755	-530	-8.4
Mn	Mn_2C	Cúbica compleja D_{3h}	10.585	116		1010	-250	-
	Mn_3C	Ortorrómica DO_{11}	a=5.089 b=6.772 c=4.530	16	6.9	1520		-23
	Mn_4C	Monoclínica $C2/c$	a=5.806 b=4.573 c=11.66 $\beta = 97.75^\circ$	24				
	Mn_7C_3	Hex. compleja P31C	a=13.838 c=4.539	80		1340	+80	
Fe	Fe_3C	Ortorrómico DO_{11}	a=5.088 b=6.744 c=4.524	16	7.2	1650	+100	+2.5
	Fe_2C	Ortorrómico	a=9.061 b=15.695 c=7.936	12				

≠: Nomenclatura Strukturbericht.

*: Átomos por celda unidad.

** : Temperatura ambiente, presión = 1 atm.

En esta tabla no pusimos los carburos del *U* y del *Th*, que sí tiene carburos estables, ni los carburos inestables de otros elementos como el *Ni* y el *Co*.

La intención principal de esta Tabla es mostrar que los metales de los grupos IV y V presentan los carburos más estables, con mayor ΔH_f y calor de formación y que entre éstos los más estables tienen la estructura B1 (según Pearson *cf's*) que es la estructura *CINa*. Es de destacar el importante grado de no estequiometría de estos carburos. Los metales del grupo V presentan además carburos M_2C de estructura hexagonal compacta. Los carburos de los metales del grupo VI son polimórficos, complejos, de estructuras menos compactas y menos estables, y esta tendencia se agudiza para el *Mn* y el *Fe*. A medida que se avanza hacia la derecha en la Tabla Periódica, aumentan las indicaciones

de que son más fuertes las ligaduras directas C-C, hasta el grado en que ya comienza a formarse grafito cuando se aumenta la cantidad de C en la aleación. Los carburos presentan, así como los metales puros, solubilidad mutua y en esos casos, se cumplen bastante bien las mismas reglas de Hume-Rothery.

Además de estos carburos simples, que son compuestos binarios, existen carburos dobles, que requieren para su estabilidad la presencia de dos metales. El más importante es el carburo η , M_2C , presente en los aceros rápidos para herramientas. Típicamente es un carburo de Fe y W y su composición es Fe_4W_3C o Fe_3W_3C dependiendo del tratamiento térmico. Este carburo se forma agregando W al Fe-C, a partir de Fe_3C (cementita). El gran tamaño y escasa movilidad de los átomos de W, impide que se alcance otro tipo de estructuras que también serían estables como la M_2C . Se producen entonces las estructuras intermedias estables que pueden formarse a partir de la cementita por movimientos colectivos de corte y pequeños desplazamientos. Primero se forma el carburo $M_{23}C_6$ y a partir de éste el M_2C . El carbono si tiene tiempo de difundir fuera del carburo, pues es un difusor rápido.

La Fig. 1.3 muestra las combinaciones de metales que pueden formar este tipo de carburos η . Los pares de metales son tales que uno es de más pequeño tamaño atómico que el otro, y al mismo tiempo el más grande es mejor formador de carburos. Existen dos estructuras: η_1 que es A_4B_2C o A_3B_3C y η_2 , de mayores parámetros de red, que es A_2B_4C , siendo A un metal del primer período largo y B un metal del segundo o tercer período largo. El η_1 tiene estructura cúbica compleja de kX 11.04 y con 112 átomos por celda unidad, 96 de metal y 16 de carbono. La estructura consiste en unidades octaédricas y tetraédricas, las primeras están ocupadas al azar por átomos A o B y las últimas sólo por átomos A, mientras que existen posiciones para los átomos A entre ellas. Los átomos de C están colocados centralmente entre dos octaedros. En los carburos η_2 las posiciones son similares, pero con algunas diferencias. Los carburos η son de gran dureza, estabilidad, y buena resistencia a la corrosión, y, por ello es uno de los constituyentes buscados en la microestructura de los aceros rápidos para herramientas. La forma de buscarlo es ajustando la composición química del acero y la temperatura y duración de los tratamientos térmicos.

El carburo $M_{23}C_6$, también cúbico, de celda unidad con $a = 10.64kX$, cuando M es Cr, tiene

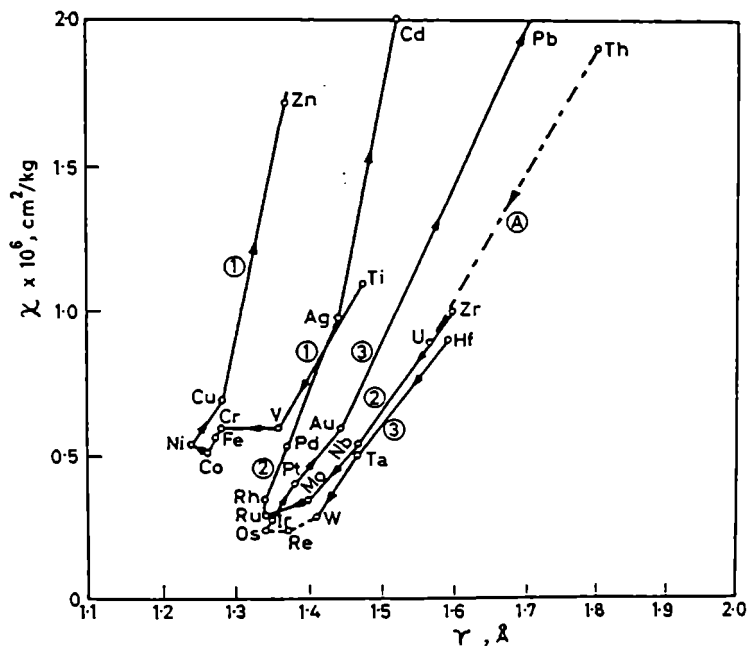


Figura 1.5: Compresibilidad de los metales en función del radio atómico

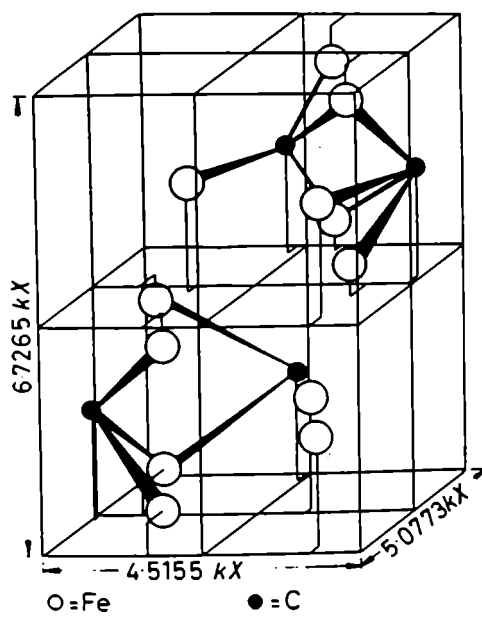


Figura 1.6: Estructura de la cementita Fe_3C

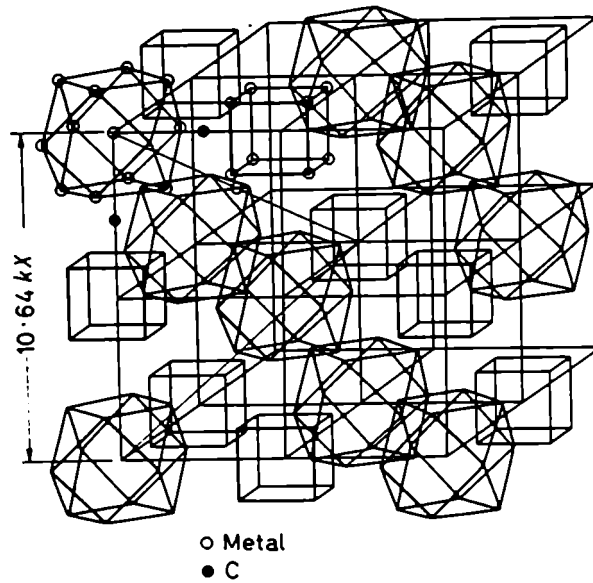


Figura 1.7: Estructura del carburo $M_{23}C_6$.

una estructura muy relacionada con las fases α y γ de los aceros, y con otros carburos de Cr y de Mn que son el M_7C_3 y el M_3C . El hecho que aparezca uno u otro depende del tratamiento térmico.

Las Fig. 1.6 a 1.8 muestran la estructura de algunos de estos carburos.

Es interesante destacar como dos campos tecnológicos aparentemente separados como son la metalurgia del acero y la metalurgia de los metales duros encuentran su punto de unión en los carburos. La metalurgia del acero opera con los metales que están a la derecha del Fe en la Tabla Periódica, en tanto que la otra opera con los metales que están a la izquierda, existiendo entre ambas un campo de superposición. Los aceros rápidos para herramientas ocupan una posición intermedia aunque inclinada hacia la metalurgia de los metales duros.

1.2 Transformaciones de Fase Sólido-Sólido

1.2.1 Introducción

Los tratamientos térmicos cambian la microestructura de las aleaciones ya sea por los procesos de recuperación y recristalización o por algún tipo de transformación de fase [DOH83, SHE69, ZAC62,

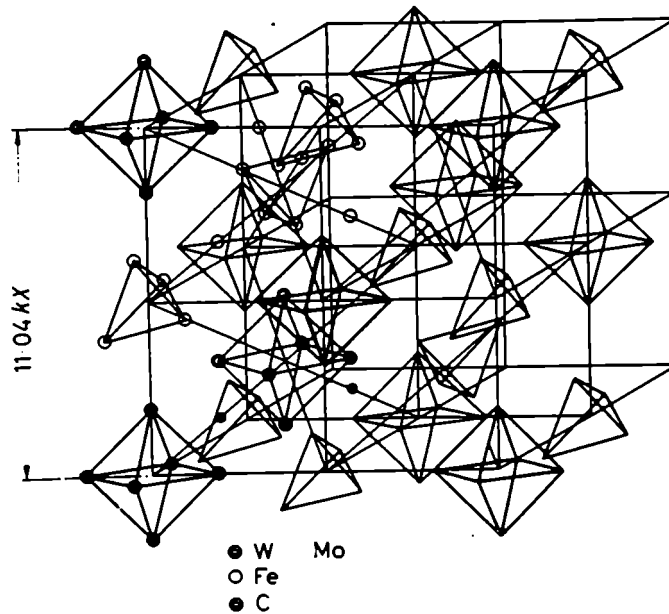


Figura 1.8: Estructura del carburo M_2C

BHA85, HIL75, AARTO.

Las transformaciones de fase se pueden clasificar en dos tipos: las reacciones polimórficas, como las que ocurren en $Fe-Co$ y Ti , son aquellas en las que hay un cambio de estructura cristalina que afecta a todos los átomos de la aleación; el otro tipo son las reacciones de precipitación, que ocurren por ejemplo en $Al-Cu$ y Ni , en las que el modo de modificar la microestructura es alear con elementos que son solubles en el metal base a altas temperaturas pero que precipitan fuera de la aleación a temperaturas más bajas. En ambas reacciones se da la migración de una interfase entre dos fases cristalinas y existen dos modos posibles para que esto ocurra.

Si las reacciones ocurren a sobreenfriamientos bajos, donde las fases formadas son las predichas por el diagrama de equilibrio, los átomos tienen movilidad suficiente como para que se produzca en la interfase una mezcla no coordinada de átomos. Los átomos hacen saltos térmicamente activados, aleatorios, a través de la interfase, o sea que éste es un mecanismo difusivo. Un ejemplo de transformación con difusión es la que ocurre por debajo de 1185 K en el hierro cuando la austenita (γ , fcc) se transforma en ferrita (α , bcc).

El otro tipo de reacciones es aquél en que la nueva fase crece por un movimiento coordinado de

corte de todos los átomos en la interfase, y ocurren cuando el sobreenfriamiento es grande. Esta transformación es la que tiene lugar en la austenita, cuando es enfriada rápidamente y muy por debajo de 1185 K, formándose la fase martensita (bcc distorsionada), sin difusión. La formación de martensita se pone en evidencia por un cambio muy especial de forma en la región transformada, placas en forma de agujas, que es mucho mayor que el esperado por un cambio de volumen entre ambas fases. Se trata de una deformación con una fuerte componente de corte, y que deja un plano invariante. Algunas transformaciones, como las llamadas bainíticas en el hierro, presentan ambos caracteres, o sea movimiento coordinado y difusivo de los átomos.

Todas las transformaciones de estructura, a presión y temperatura constantes, están impulsadas por la reducción de G , la energía libre de Gibbs, siendo

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

$$H = U + PV + W \quad (1.2)$$

donde H es la entalpía, T la temperatura absoluta, S la entropía, U la energía interna, P la presión, V el volumen, y W todo otro tipo de trabajo realizado sobre el material.

En la mayor parte de las transformaciones sólido-sólido, $W = 0$, $\Delta(PV) \approx 0$ y por lo tanto $\Delta G \approx \Delta F$ siendo F la energía libre de Helmholtz.

$$F = U - TS \quad (1.3)$$

Por ello se puede considerar como fuerza impulsora de una transformación $\alpha \rightarrow \beta$ por unidad de volumen a :

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \Delta U_{\alpha\beta}^V - T \Delta S_{\alpha\beta}^V \quad (1.4)$$

Para la temperatura de equilibrio T_e , la variación de energía libre sería nula, de donde

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \frac{\Delta U_{\alpha\beta}^V}{T_e} \Delta T \approx \frac{\Delta H_{\alpha\beta}^V}{T_e} \Delta T \quad (1.5)$$

siendo $\Delta T = (T_e - T)$

Se ha supuesto que $\Delta U_{\alpha\beta}^V$ y $\Delta S_{\alpha\beta}^V$ son constantes en el intervalo de temperaturas considerado, lo que es válido especialmente para sobreenfriamientos bajos. $\Delta H_{\alpha\beta}^V$ es el calor latente del cambio de fase $\alpha \rightarrow \beta$. El calor latente del cambio de fase austenita a ferrita en el hierro es de -0.9 kJ/g mol en tanto que para la transición líquido a sólido es de -15.5 kJ/g mol. En general la fuerza impulsora para los cambios de fase sólido-sólido es mucho menor que la que corresponde a la solidificación para sobreenfriamientos similares.

La Fig. 1.9 es una representación esquemática de la variación de energía libre versus composición para dos fases, α y β , de una aleación binaria AB , mostrando las condiciones para la formación de fase β de composición c_β y fase α de composición c_α , a partir de α sobresaturada de composición c_0 . La Fig. 1.10 es un diagrama de fases simple deducido a partir de curvas del tipo de la Fig. 1.9 para distintas temperaturas. En general el cambio de energía libre para un mol de precipitado es, para el caso en que el precipitado sea más rico en el elemento B que la matriz:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^m = \frac{c_\beta - c_\alpha}{1 - c_\alpha} RT \ln(c_\beta / c_\alpha) \quad (1.6)$$

y para el caso en que la matriz sea más rica en el elemento B que el precipitado:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^m = \frac{c_\alpha - c_\beta}{c_\beta} RT \ln\left(\frac{1 - c_\alpha}{1 - c_\beta}\right) \quad (1.7)$$

La Fig. 1.9 muestra curvas de energía libre vs. composición estables, dado que la curvatura es positiva. La única manera que tiene la aleación de bajar la energía libre es con la nucleación de una nueva fase. Las Fig. 1.11 y 1.12 muestran respectivamente el gráfico de energía libre y el diagrama de fases para el caso de que una fase α , por debajo de una temperatura crítica T_c se descompone en una fase más rica en soluto α' y una más pobre α'' . La región de inestabilidad de la energía libre, que es cuando la curvatura es negativa, por debajo de la temperatura T_c se llama región spinodal. En una descomposición spinodal las fases α' y α'' pueden ser estables o metaestables, cuando existe una fase más estable como la fase β graficada.

Los dos tipos de transformaciones, mostrados en las Fig. 1.9 y 1.11, y que ocurren cerca de la temperatura de equilibrio, pueden ser clasificados en la forma que lo hizo Gibbs. Las del primer tipo son las reacciones de nucleación y crecimiento donde una nueva fase, de composición y estructura

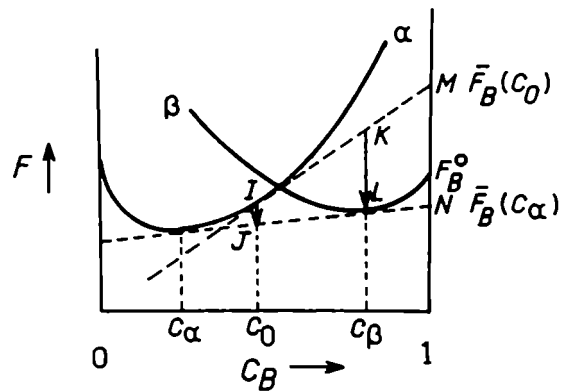


Figura 1.9: Energía libre vs. composición para dos fases, α y β , mostrando las condiciones para la nucleación de β a partir de α sobresaturada de composición c_0

diferente a la matriz, se forma dentro de ella. Ambas fases están separadas por una interfase de energía interfacial σ (J/m^2). Se trata de un cambio grande en magnitud pero localizado en el espacio. El segundo tipo está caracterizado por una fluctuación de composición dentro de una región inestable de la curva de energía libre. El resultado de tal fluctuación es que en una región del espacio que inicialmente era de composición uniforme, aparece una onda de composición cuya amplitud crece con el tiempo. Esta perturbación llamada descomposición spinodal, es limitada en magnitud pero delocalizada en el espacio. Cuando la longitud de onda de la perturbación es mucho mayor que las distancias interatómicas se trata de reacciones de precipitación. Si la longitud de onda es del orden de las distancias interatómicas se trata de reacciones de orden.

En la mayoría de las transformaciones estructurales cerca del equilibrio, existe una discontinuidad en la pendiente de la curva de energía libre vs. temperatura a la temperatura de equilibrio, $dF/dT|_{T_e}$. Se dice en ese caso que la transformación es de primer orden. En general una transformación será de orden n cuando la discontinuidad es en la n -ésima derivada en $T = T_e$. Dado que

$$\Delta(dF/dT)_{P,T} = -\Delta S_{i,P,T} = -\Delta H_{i,P,T}/T \quad (1.8)$$

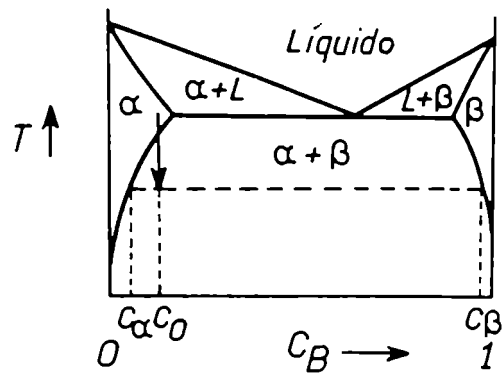


Figura 1.10: Diagrama de fases simple deducido a partir de curvas del tipo de la Fig. 1.9.

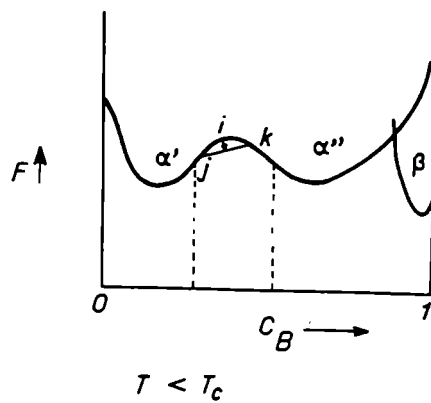


Figura 1.11: Energía libre vs. composición que muestra una región de curvatura negativa que da lugar a un "gap" de miscibilidad

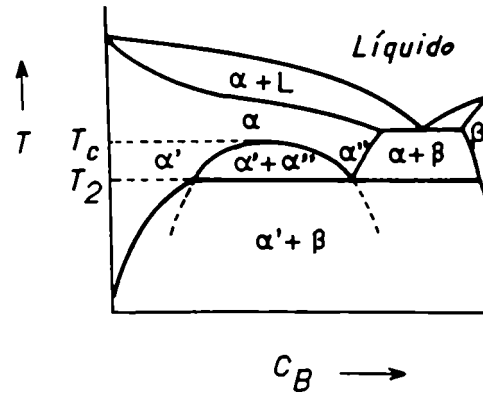


Figura 1.12: Diagrama de fases donde se muestra el desarrollo de inmiscibilidad en el estado sólido en la fase α debajo de una temperatura crítica T_c .

las transformaciones de fase de primer orden involucran un calor latente de transformación finito.

La segunda derivada de la energía libre es

$$d^2 F / dT^2 |_{P,T} = c_p / T \quad (1.9)$$

con lo que en las transformaciones de segundo orden hay a la temperatura de transformación un cambio finito en el calor específico.

Para las reacciones de nucleación y crecimiento, donde las fases inicial y final tienen composiciones diferentes, hay dos procesos que son sucesivos: primero debe haber difusión de largo alcance, sobre distancias de muchos espaciados atómicos (etapa difusional), y luego transporte atómico a través de la interfase, que es generalmente un proceso térmicamente activado, difusional, de corto alcance, que constituye la etapa interfacial o de reacción. Dado que estas dos etapas están en serie, es la más lenta la que controla el proceso total. Lo contrario ocurre cuando hay dos reacciones alternativas o en paralelo, como es el caso de una precipitación estable y otra metaestable, donde es la más rápida la que controla no sólo la cinética, sino la microestructura final. Esta situación ocurre en reacciones de precipitación a grandes sobreenfriamientos, con grandes fuerzas impulsoras, donde los

precipitados metaestables tienen una menor barrera para la nucleación. En este caso, la reacción metaestable inicial remueve la mayor parte de la fuerza impulsora.

En algunas reacciones como las bainíticas, puede haber una reacción difusiva de largo alcance seguida de una no difusiva, martensítica.

1.2.2 Transformaciones de Nucleación y Crecimiento

La base de la teoría de la nucleación es la creación de una interfase entre la nueva fase y la anterior. Esto implica un aumento local de la energía interna cuando los primeros átomos se acomodan en la nueva estructura. El modelo supone que la nueva fase, que difiere de la matriz en estructura y composición, se obtiene por transferencia térmicamente activada de átomos individuales a través de la interfase.

La variación de energía libre para formar un núcleo esférico, de fase β en una matriz α , estará dada por

$$\Delta F_t(r) = 4\pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} + 4/3\pi r^3 (\Delta F_{\alpha\beta}^v + \Delta F_t^e) \quad (1.10)$$

donde $\sigma_{\alpha\beta}$ es la energía interfacial por unidad de área, $\Delta F_{\alpha\beta}^v$ es el cambio de energía libre por unidad de volumen transformado en ausencia de deformación elástica en la matriz, y ΔF_t^e es la energía por unidad de volumen debida a la deformación elástica que aparece en la matriz, debida al cambio de volumen que acompaña a la transformación local. En la Fig. 1.13 donde no se ha representado el término elástico, se puede ver que la altura de la barrera de activación es entonces

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\beta}^3}{3(\Delta F_{\alpha\beta}^v + \Delta F_t^e)^2} = -\frac{V^*(\Delta F_{\alpha\beta}^v + \Delta F_t^e)}{2} \quad (1.11)$$

donde V^* es el volumen del núcleo crítico. El radio del núcleo crítico será

$$r^* = \frac{-2\sigma_{\alpha\beta}}{(\Delta F_{\alpha\beta}^v + \Delta F_t^e)} \quad (1.12)$$

El significado de radio crítico, es que los embriones que se formaron por fluctuación estadística con $r < r^*$ están destinados a desaparecer, en tanto que los embriones con $r > r^*$ son estables.

Aunque formalmente correcta, esta aproximación al problema no pone en evidencia la necesidad de empalmar dos tipos de cristales diferentes en la interfase. Los tres casos posibles están

esquemáticos en la Fig. 1.14.

En a) la estructura del precipitado y de la matriz son idénticas, de modo que el núcleo es un grupo de átomos de soluto en una región de la red. En esta situación las dos redes coinciden totalmente en la interfase, de modo que la energía superficial entre precipitado y matriz es virtualmente nula, haciendo que la barrera de nucleación sea muy pequeña. Sin embargo si los parámetros de la fase precipitada y la matriz, en equilibrio, o sea libre de tensiones, difieren, el precipitado estará tensionado, de modo que ΔF^* es siempre positiva. Este tipo de núcleo de precipitado es el que suele darse en los sistemas que presentan endurecimiento por precipitación.

En b) la estructura cristalina de la nueva fase difiere de la correspondiente a la matriz, pero es obtenida a partir de la matriz por una deformación de corte.

Esta interfase se llama semicoherente. Tiene baja energía interfacial, pero las deformaciones necesarias en ambas redes para que ocurra el empalme puede ser importante. Es de notar que el mecanismo de corte y el hecho que la interfase sea semicoherente, implica una relación de orientación definida entre las redes del precipitado y la matriz.

En c) se representa el caso en que la estructura del precipitado es tan diferente de la de la matriz que no se puede establecer una interfase coherente entre ambos, de modo que resulta una interfase incoherente, de alta energía. El mejor ejemplo sería la nucleación de un gas o un líquido en un sólido.

La mayor parte de los precipitados se inician con un algún grado de coherencia con la matriz, o sea que hay entre ellos una relación de orientación. Por ejemplo en la nucleación de una fase *hcp* a partir de una *fcc* existe un ajuste entre los planos compactos de ambas fases, o sea $(111)_{fcc} \parallel (0001)_{hcp}$. Al empalmar una fase *fcc* con una *bcc* se da un ajuste aunque más pobre, de modo que $(111)_{fcc} \parallel (110)_{bcc}$. Una especificación completa de las relaciones de orientación requiere también que las direcciones compactas en cada red sean paralelas.

Aplicando la estadística de Boltzmann, la concentración de núcleos de radio crítico, N^* , será

$$N^* = N^v \exp(-\Delta F^*/kT) \quad (1.13)$$

donde N^v es el número de sitios atómicos por unidad de volumen donde comienza la nucleación. En este caso se trata de nucleación homogénea.

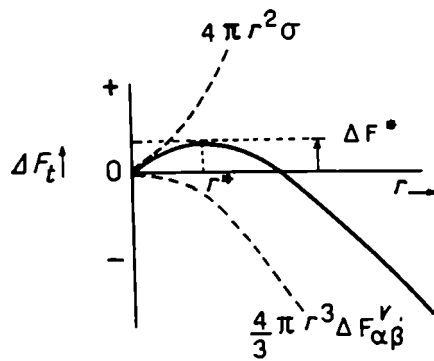


Figura 1.13: Energía libre de una esfera de nueva fase en una matriz sobresaturada, en función del radio de la misma

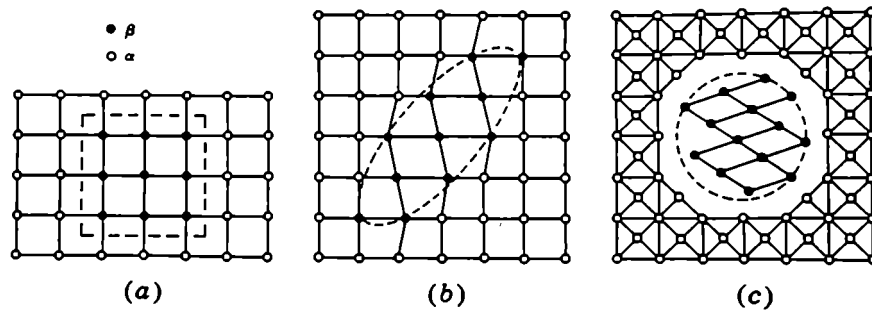


Figura 1.14: Distinto tipo de interfases. a) interfase coherente; b) interfase semi-coherente; c) interfase incoherente

Cuando la nucleación ocurre en defectos cristalinos, como: a) bordes de grano (región plana de encuentro entre dos granos), b) canto entre granos (edge, región lineal de encuentro entre tres granos), c) rincón entre granos (corner, punto de encuentro entre cuatro granos), dislocaciones, fallas de apilamiento, etc. se trata de nucleación heterogénea. En este caso las interfases pueden ser incoherentes. El análisis de estos casos muestra que el núcleo se forma sobre el defecto pre-existente, de modo que la energía de formación del mismo está reducida en la proporción de energía de defecto consumida cuando se forma el núcleo.

Los embriones tienen distinta forma de equilibrio según sea el lugar donde se forman: a), b) o c). La Fig. 1.15, donde la energía superficial está notada con la letra γ , muestra núcleos de β en varios puntos de la matriz α . Todas las partículas están dibujadas como para tener el mismo radio de curvatura. El parámetro crítico es el semi-ángulo θ cuyo coseno está determinado por la razón $\sigma_{\gamma\alpha} / \sigma_{\gamma\beta} = 2 \cos \theta$, siendo $\sigma_{\gamma\alpha}$ la energía de borde de grano y $\sigma_{\gamma\beta}$ la energía de una interfase incoherente $\alpha - \beta$. $\sigma_{\gamma\alpha} / \sigma_{\gamma\beta} = 2 \cos \theta$ tiene efecto sobre la razón de energía libre para formar un núcleo crítico en los diversos sitios con respecto a formarlo en el interior de un grano. Si bien la barrera de nucleación es menor para los bordes que en el interior del grano, menor para los "edges" que para los bordes, y la de los "corners" menor que la de los "edges", ello no implica que exista automáticamente un aumento en la nucleación en el sentido indicado. Ello se debe a que hay una dramática reducción de sitios donde la nucleación puede comenzar, sería el parámetro N^* en (1.13), justamente en los lugares donde es menor ΔF^* , la barrera para la nucleación. Como resultado de los dos efectos, la nucleación bajo grandes fuerzas impulsoras y pequeña energía interfacial será homogénea, dando lugar a una alta densidad de nuevos precipitados. Con menores fuerzas impulsoras y/o valores más altos de energía interfacial (si no es posible un empalme bueno entre ambas fases), se produce la nucleación heterogénea.

Un caso muy estudiado es el de la nucleación de la ferrita *bcc* en la matriz de austenita *fcc*, siendo ambas fases del diagrama *Fe-C*. En cuanto a la forma de la ferrita nucleada en los bordes de grano de la austenita, para sobreenfriamientos bajos, hay de dos tipos. Una es la ferrita en bloques, que crece siempre hacia el interior de uno de los granos, por la mayor movilidad de la interfase ferrita-austenita hacia uno de los lados de la ferrita, en tanto que la difusión del carbono se da con

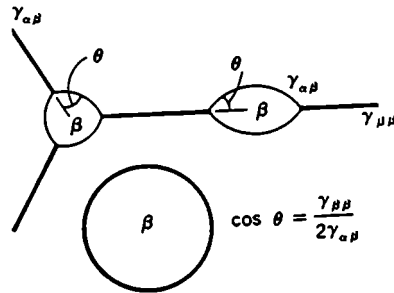


Figura 1.15: Núcleos de fase β en varios puntos de la matriz α .

la misma velocidad en ambos granos. La otra es la ferrita en placas o Widmanstätten, que también crece sólo hacia uno de los granos. Son placas en forma de cuñas que se introducen en uno de los granos de austenita que rodea a la ferrita. El crecimiento de estas placas es análogo al que se da para las dendritas de solidificación. Las placas se forman inicialmente por un movimiento colectivo de átomos como ocurre en la transformación martensítica, pero luego la placa crece en la dirección del vértice de la cuña por la redistribución difusiva del carbono que ocurre en las cercanías de dicho vértice (Fig. 1.16). Los bordes planos de la placa Widmanstätten tienen una relación de orientación con la matriz, de modo que la energía interfacial es mínima. Por ello el agregado de átomos sobre dicha superficie haría aumentar la energía. El modo de crecimiento en el ancho de las placas es por la formación de escalones, a partir de los cuales se va formando un nuevo borde plano con igual orientación respecto de la matriz que el anterior. Esto hace que el crecimiento en el ancho de las placas sea lento.

Cuando la partícula de fase precipitada que crece y la matriz tienen la misma composición, el proceso de crecimiento sólo requiere la transferencia de los átomos a través de la interfase, un fenómeno similar al movimiento de bordes de grano de alto ángulo en metales puros. Una complicación



Figura 1.16: Ferrita nucleada en bordes de grano de la austenita [SHE69]

en los cambios de fase polimórficos, así como en en la migración de bordes de grano, es la posibilidad de arrastre de soluto. Este fenómeno ocurre si una traza de soluto es adsorbida en la interfase, con lo cual el movimiento de la misma es retardado considerablemente, al menos que la reacción en la interfase sea lo suficientemente rápida como para que ésta pueda escapar a la atmósfera de soluto. Las fuerzas impulsoras para el movimiento de las interfases suelen ser suficientemente grandes como para que ya a sobreenfriamientos de 50 K el arrastre de soluto no sea un problema.

Para una transformación de fase donde un cristal que crece es de una fase α diferente a la matriz β , suele ocurrir que el soluto, aunque sea sólo una impureza, prefiera concentrarse en una de las dos fases, con lo que hay un coeficiente de partición c_1/c_2 distinto de la unidad.

La Fig. 1.17 - a) muestra un diagrama de equilibrio donde la fase β de alta temperatura es más rica en soluto. En b) se pueden ver las curvas de energía libre vs. composición para mostrar la posibilidad de una transformación sin difusión de β a α , en la región II de a). Este tipo de transformaciones se llama masivas. En la región I sólo puede ocurrir una reacción que produzca α empobrecida en soluto respecto a la fase β original, pues sólo así disminuye la energía libre. La composición $c(T_c)$ es crítica en el sentido que para una aleación con menos soluto que ese valor es

posible la transformación sin difusión. El producto de esta transformación es metaestable, pero su formación se puede dar si tiene lugar mucho más rápidamente que la de α y β de composiciones de equilibrio. A una temperatura que está por debajo del campo bifásico la fase α que se forma sin difusión es el producto más estable. El crecimiento de una fase que ocurre por una transformación masiva suele ser mucho más rápido que el de una fase que requiera difusión de largo alcance. Las transformaciones polimórficas pueden considerarse masivas, ya que ningún metal puede ser considerado completamente libre de impurezas.

En el caso de una transformación masiva, el movimiento de una interfase β - α está descrito por una velocidad v en el sentido de hacer crecer la fase α sin difusión a largo alcance, a una temperatura en que la fase α es más estable.

La velocidad de la interfase está dada por [DOH83]:

$$v = bJ_{\beta\alpha}(\text{neto}) = M\Delta F_{\beta\alpha}^{\ddagger} \quad (1.14)$$

Interesa también la barrera de activación ΔF_a que debe franquear cada átomo para pasar del lado β de la interfase al lado α por fluctuaciones térmicas además de $\Delta F_{\beta\alpha}^{\ddagger}$, que es la fuerza impulsora por átomo para hacer crecer α a expensas de β . En función de esas variables la movilidad es:

$$M = fbC_{ac} \exp(-\Delta F_a/kT)/kT \quad (1.15)$$

b es la distancia interatómica en la fase α , $J_{\beta\alpha}(\text{neto})$ es el flujo neto de átomos de soluto a través de la interfase. M es la movilidad, f es la frecuencia de vibración de los átomos en la interfase. C_{ac} es el coeficiente de acomodación, o sea la fracción de átomos que, habiendo dejado uno de los cristales, encuentra rápidamente sitio al otro lado del cristal. Este factor se puede considerar constante y alrededor de 0.5 para interfases incoherentes. Si no es constante, como ocurre en las interfases facetadas, coherentes, que ocurren entre fases de estructura y orientación diferentes, la simple relación lineal entre la velocidad de la interfase y la fuerza impulsora de la reacción deja de valer.

La Fig. 1.18 muestra dos casos en que el crecimiento de la nueva fase se da con difusión de largo alcance del soluto. En a) y d) se muestra el crecimiento de una fase α que se está empobreciendo en

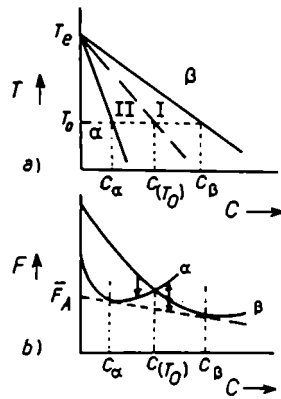


Figura 1.17: Transformación masiva. a) Esquema de diagrama de equilibrio. b) Curva de energía libre vs. composición

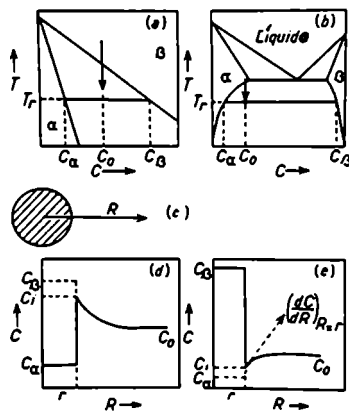


Figura 1.18: Precipitado que crece por difusión de largo alcance

soluto en tanto que en b) y e) el caso en que el soluto está difundiendo hacia un precipitado más rico en soluto. Considerando que el flujo que entra a la partícula de radio r es debido a la difusión de soluto en la fase α , y suponiendo que las reacciones que ocurren en la interfase son suficientemente rápidas como para considerar que las partículas que difunden lo hacen en un estado estacionario, se llega a

$$\frac{1}{r} = \frac{D(c_\beta - c_\alpha)}{r^2(c_\beta - c_\alpha)dr/dt} \quad (1.16)$$

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{D(c_\beta - c_\alpha)}{r(c_\beta - c_\alpha)} \quad (1.17)$$

donde D es el coeficiente de difusión del soluto en la fase α y las otras variables fueron definidas previamente.

Definiendo una movilidad M' , ligeramente distinta de M , se puede escribir

$$v = M' \frac{(c_\beta - c_\alpha)}{(c_\beta - c_\alpha)} \quad (1.18)$$

Existe una relación inmediata entre las dos movilidades, M y M' que se obtiene relacionando el apartamiento local de equilibrio de soluto en la interfase $c_i - c_\alpha$, con la energía libre por átomo con $c_i = c_\beta$. Combinando las dos ecuaciones se obtiene

$$rM'D = (c_\beta - c_\alpha)/(c_i - c_\alpha) \quad (1.19)$$

Este parámetro adimensional sirve para determinar el valor de c_i [HIL75]. Si es $rM'D \gg 1$ es $c_i = c_\beta$, que es la condición de equilibrio local. Es la situación normalmente descrita como crecimiento controlado por difusión. Si definimos otro parámetro Ω como la sobresaturación de modo que

$$rdr = D(c_\beta - c_\alpha)dt/(c_\beta - c_\alpha) = D\Omega dt \quad (1.20)$$

$$r = (2D\Omega t)^{1/2} \quad (1.21)$$

Por otra parte, si es $rM'/D \ll 1$ es $c_1 = c_0$. Esto ocurre cuando la difusión es muy rápida, y el transporte de los átomos a través de la interfase muy lento, de modo que el proceso total está controlado por la interfase. En ese caso

$$r = M'\Omega t \quad (1.22)$$

Existen en la literatura soluciones más generales como la dada en [AAR70], sin las aproximaciones de considerar condiciones cuasi estacionarias, aunque mucho más complicadas. Las soluciones dadas aquí son satisfactorias en un gran número de casos.

1.3 Difusión en Sólidos

La difusión, que es la redistribución de átomos que se produce en el material, es un fenómeno irreversible producido por un gradiente de potencial químico [SHE63,ADD66,BOK78]. Cuando el elemento que difunde en el sólido está presente en una concentración muy baja (el caso llamado de dilución infinita), el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración y la relación lineal entre ambos sirve para definir el coeficiente de difusión.

$$J = -D\nabla c \quad (1.23)$$

La expresión (1.23) tiene validez general si se permite que sea $D = D(c)$. El coeficiente de difusión sólo es independiente de la concentración para el caso de dilución infinita. Si el material es anisótropo el flujo será paralelo al gradiente de concentración sólo para las direcciones principales, o sea que D es una magnitud tensorial de segundo orden, dado que relaciona dos vectores. En los casos de flujo estacionario, midiendo el flujo y el gradiente de concentración se puede determinar D . En general tanto el flujo como la concentración dependen de las coordenadas espaciales y el tiempo. Introduciendo la ley de conservación de la materia

$$\partial c / \partial t|_{x,y,z} = -\nabla \cdot J \quad (1.24)$$

Combinando las expresiones (1.23) y (1.24) obtenemos

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x,y,z} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (1.25)$$

En el caso de que D sea independiente de la concentración, lo que significa que es independiente de las coordenadas espaciales

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_{x,y,z} = D \nabla^2 c \quad (1.26)$$

En el caso unidimensional (frente de flujo plano)

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Big|_y = D \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \quad (1.27)$$

La ecuación (1.26) tiene diversas soluciones que dependen de las condiciones iniciales y de contorno.

Si la muestra es semi-infinita y la sustancia a difundir está distribuida inicialmente en una capa de espesor prácticamente nulo en $y = 0$ la solución de (1.26) es

$$c(y, t) = \frac{M}{\sqrt{(\pi D t)}} \exp\left(-\frac{y^2}{4 D t}\right) \quad (1.28)$$

Si la muestra es semi-infinita y la concentración en la superficie se mantiene constante en un valor c_0 para todo instante t posterior al inicial

$$c(y, t) = c_0 (1 - \operatorname{erf}(y/2\sqrt{D t})) \quad (1.29)$$

En ambos casos se puede determinar D si se conoce el perfil de concentración $c = c(y)$ luego de recoger las muestras un tiempo t a una dada temperatura T . El coeficiente de difusión depende dramáticamente de la temperatura.

El flujo neto de materia es el producto del movimiento aleatorio y térmicamente activado de los átomos. Básicamente la autodifusión y la difusión de solutos sustitucionales procede por el mecanismo de vacancias y la difusión de solutos intersticiales por el mecanismo de intersticiales. Con este modelo se demuestra que

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (1.30)$$

donde D_0 es el factor pre-exponencial, Q la energía de activación, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta. La ecuación (1.30), ecuación de Arrhenius, es característica de los procesos térmicamente activados.

En la mayoría de los metales Q y D_0 son independientes de la temperatura y, por lo tanto el gráfico de $\ln(D_0)/rs \cdot 1/T$ es una línea recta de cuya pendiente se puede extraer el valor de la energía de activación. Dicha energía representa la variación en entalpía para la formación y migración del defecto en el material. Por otra parte, $\ln(D_0)$ es proporcional a la variación de entropía en la formación y migración del defecto.

Ello no ocurre entre otros, en los metales Ti, Zr y Hf donde el gráfico de Arrhenius es curvo y los valores de la energía de activación y factor pre-exponencial son anómalamente bajos [FED63, DYM68, HOR84]. Dichos metales han sido considerados por muchos años anómalos para la difusión, pero trabajos recientes, han cambiado el enfoque. Entre los trabajos podemos citar especialmente el de Herzig y Köhler [HER87] que hacen una descripción más detallada del mecanismo de difusión, que tiene en cuenta los modos fonónicos, con lo que el comportamiento de dichos metales quedaría explicado.

1.4 Difusión en Interfases

Las interfases, junto con los bordes de grano y las superficies de los sólidos, constituyen los defectos bidimensionales de los mismos. En general los defectos bidimensionales intervienen en numerosos procesos metalúrgicos, como la corrosión, la super-plasticidad, la recristalización y la termofluencia (creep), tanto por su estado estructural y termodinámico como por la movilidad de los átomos a través o a lo largo de ellos. La mayor parte de los fenómenos cinéticos ocurren en materiales policristalinos y polifásicos donde intervienen los bordes de grano y los bordes de fase.

En la actualidad se conocen bastante bien la estructura y las propiedades de las superficies libres y los bordes de grano de pequeña desorientación, aunque menos, también se conocen las propiedades de los bordes de gran desorientación [ASM80]. En cambio los bordes de fase son mucho menos conocidos, aunque ya probaron ser cortocircuitos para la difusión en diversos trabajos [BON71,

AAR72, DIR72, JAC73, BOK74, JOB74, HO75, RUZ80, PIO81, JUV79, STR84, PIO85, IRI89).

Desde el punto de vista de la teoría, la dificultad estriba en definir un estado de referencia y en las restricciones impuestas a la elección de potenciales atómicos en los modelos. Desde el punto de vista experimental la dificultad radica en la elaboración de interfases naturales.

Existe un modelo geométrico donde se considera que la región entre dos cristales, está representada por una región central o núcleo donde la estructura está fuertemente perturbada. A pesar de que la posición de los átomos en el núcleo no es del todo conocida, se atribuye al borde ciertas propiedades geométricas, pues constituye el lugar de encuentro de dos redes periódicas. Además, en equilibrio termodinámico, la mayor parte de los materiales presentan orientación mutua entre granos o entre fases bien determinada, como se vio en la sección 1.2. Esta orientación es tal que corresponde a una elevada densidad de sitios de coincidencia entre ambas redes en la región de la interfase.

Bollmann [BOL70] definió una red "O" de sitios de coincidencia construida de la siguiente manera: A partir de un origen común, una interpenetración de dos redes en todo el espacio permite poner en coincidencia el máximo posible de nodos de cada una de las redes; estos puntos de coincidencia, o puntos "O", forman la red "O", que caracteriza las zonas de buen acuerdo entre dos cristales. Entre estas zonas existen regiones de mal acuerdo que pueden representarse por paredes de celdas, llamadas celdas "O". El borde de grano o la interfase está representado por una superficie que pasa por el máximo de los puntos O y la intersección del borde y una celda definen las dislocaciones interfaciales que acomodan los apartamientos de la coincidencia entre las dos redes.

Baluffi [BAL82] hizo una generalización de este modelo que es la red CSL-DSC (CSL: Coincidence Site Lattice; DSC: lattice of Displacement of lattice 2 with respect to lattice 1 which cause Shifts of Complete dichromatic pattern or Csl) . Es aplicable a todos los bordes de grano y de interfase y todas las aproximaciones geométricas hechas hasta ahora son casos particulares de este modelo. Como en el caso anterior se define una red CSL de sitios de coincidencia que determina la periodicidad de la estructura atómica del borde y describe las zonas de buen acuerdo, y una red DSC que permite caracterizar las regiones de mal acuerdo y definir los vectores de Burgers de las dislocaciones que existen en el borde. Sin embargo, la aplicación de este modelo en interfases es

delicado. La elección de las celdas CSL es difícil pues su forma cambia no sólo con la desorientación sino también con la variación de los parámetros cristalinicos de las fases.

El modelo geométrico no es completo, pues no tiene en cuenta la naturaleza química de la interfase, cosa que sí hizo Martin [MAR75] que introdujo un parámetro que tiene en cuenta la segregación de soluto en la interfase. Martin se basó para su trabajo en los conceptos de equilibrio local de la termodinámica de procesos irreversibles [GHE70] y que es el gradiente de potencial químico el responsable de la difusión en las interfaces.

Existen tres procesos principales para la elaboración de interfaces naturales: a) solidificación, b) difusión en fase sólida, líquida o gaseosa, c) nucleación y crecimiento de una fase en el seno de otra.

a) Son, por ejemplo, las interfaces fibra-matriz que se encuentran en los materiales compuestos, donde la matriz es solidificada unidireccionalmente. En estos materiales, así como en los eutécticos solidificados unidireccionalmente se dan las interfaces semicoherentes, con determinada relación de orientación. Es importante citar el trabajo de Straumal et al. [STR84] quienes estudiaron la dependencia de la difusión en bordes de fase con los parámetros de dichos bordes: eje normal al plano y ángulo de orientación entre ambos cristales que concurren al mismo borde. Para ello prepararon bicristales bifásicos Sn-Ge con parámetros controlados. El método de preparación es adecuado para sistemas cuyos componentes formen un sistema eutéctico simple, donde la temperatura del eutéctico sea cercana al punto de fusión de uno de los componentes, mientras que la solubilidad mutua debe ser despreciable. Los autores encontraron, difundiendo In en dichas interfaces, que tanto los parámetros de difusión, energía de activación y factor pre-exponencial, como los coeficientes mismos en el rango de temperaturas considerado fueron elevados, y especialmente elevados en los bordes especiales, donde la densidad de sitios de coincidencia entre ambos cristales es más alta. En trabajos previos referidos a difusión en bordes de grano en muestras bicristalinas, [ALE78], se encontró que si bien la energía de activación era máxima en los bordes especiales, los coeficientes de difusión eran mínimos. Straumal et al. postularon que estas diferencias entre el comportamiento de bordes de grano y bordes de fase se deben al valor de un parámetro que es la "temperatura de compensación". Esta temperatura de compensación es aquella para la que los coeficientes de difusión para todos los bordes son iguales y es un parámetro que tiene sentido cuando existe una relación lineal

entre la energía de activación y el logaritmo del factor pre-exponencial. La Fig. 1.19. muestra cualitativamente las rectas de Arrhenius para distintos bordes, y como los coeficientes de difusión crecen o decrecen con los parámetros de difusión según sea el rango de temperaturas donde se hace la medición. El hecho de que para los bordes especiales los parámetros de difusión son tan altos llevó a pensar a los autores que el mecanismo de difusión era más complejo que el sencillo salto no correlacionado de los átomos hacia los sitios vacantes.

b) Las interfases obtenidas por difusión se caracterizan por no tener una determinada relación de orientación. Juv -Duc, Treheux y Guiraldenq [JUV79] obtuvieron una única interfase ferrita-austenita difundiendo Al en un acero austenítico 18% Cr 10 % Ni. Debido a la acción del Al como estabilizador α , con bajo punto de fusión y baja solubilidad en la ferrita, creció una delgada capa ferrítica sobre el acero austenítico. En consecuencia crecieron una interfase α/γ que estudiaron con difusión de Fe^{57} . Encontraron una fuerte dependencia de los parámetros de difusión con la pureza de la aleación. En las aleaciones comerciales, a altas temperaturas, la difusión en interfases fue mayor en 4 órdenes de magnitud que en borde de grano austenítico; la relación de las energías de activación fue de 4 a 1. En aleaciones de alta pureza, a altas temperaturas, la difusividad en interfases fue superior sólo en un orden de magnitud y la energía de activación fue menor en un 20 %. Estos autores, de acuerdo a sus resultados, atribuyen los altos valores de difusividad y energía de activación de otros trabajos al alto tenor de impurezas de los materiales bifásicos utilizados.

c) Como vimos en la sección 1.2. una fase que precipita en el seno de otra, como es el caso de la ferrita obtenida por enfriamiento lento de la austenita en el hierro, lo hace con una relación de orientación. Los precipitados que ocurren en el borde de grano, presentan en general dos interfases de naturaleza diferente, pues la relación de orientación produciría un borde especial entre el precipitado y uno de los granos adyacentes en tanto que el otro borde de fase sería incoherente. Podemos observar la naturaleza distinta en ambos bordes en la Fig. 1.16.

Muestras bifásicas de una aleación Cu-Al, obtenidas por precipitación preferencial de la fase γ_2 en los bordes de grano de la fase β fueron empleadas para estudiar la difusión en interfases de Ag^{110} por Aaron y Weinberg y por Ruzzante et al., y Ni^{63} por Piotrkowski et al. [AAR72, RUZ80, PIO81]. La Fig. 1.20 muestra micrografías y autoradiografías de ese material, donde puede verse que cada borde

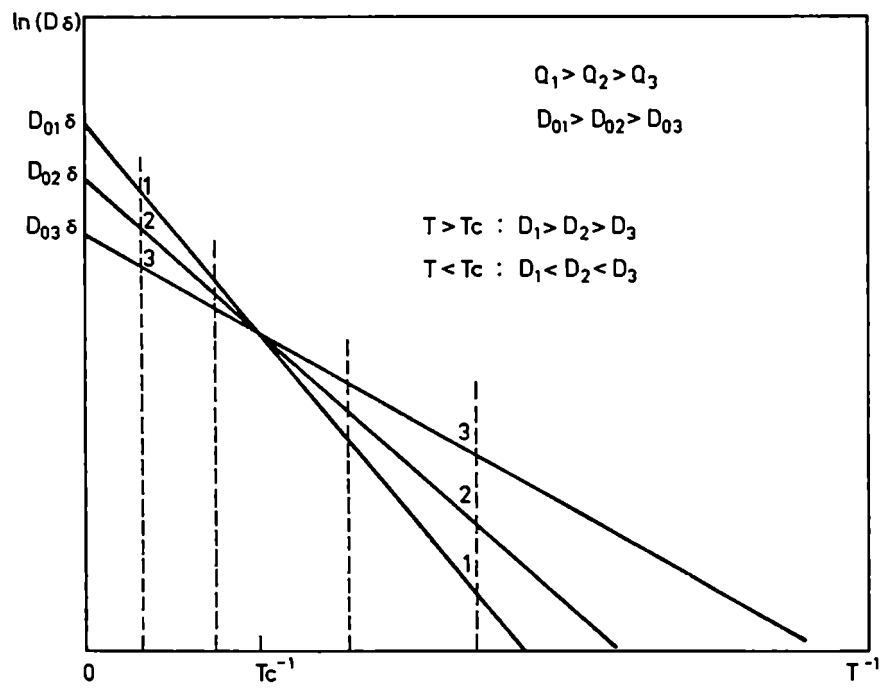


Figura 1.19: Esquema de rectas de Arrhenius para distintos bordes de fase. T_c : temperatura de compensación [STR84]

de grano β fue reemplazado por dos bordes de fase β/γ_2 separados por una delgada capa de fase γ_2 . Se observa la naturaleza distinta de las interfaces que rodean ambos lados del precipitado. Los precipitados en el interior de los granos, al no estar conectados entre sí, no ofrecieron corto-circuitos para la difusión. Los coeficientes de difusión en interfaces obtenidos fueron 4 a 5 órdenes de magnitud más altos que los de difusión en volumen. La autoradiografía muestra como el ennegrecimiento, que está relacionado con la presencia de radiotrazador en cada zona, depende de la naturaleza local de la interfase.

Quando la separación entre interfaces es menor que $\sqrt{(D_v t)}$, se puede considerar que la malla de interfaces forma una especie de continuo. En esos casos, ya tenidos en cuenta por Hart y Mortlock [HAR57, MCR60] para dislocaciones, se puede considerar un nuevo coeficiente de difusión en volumen que llamaremos D_v^{eff} . Este coeficiente se calcula en función del tiempo promedio que cada átomo permanece efectuando saltos difusivos en el volumen y en la zona de difusión rápida. Hay que recordar que en general las zonas de difusión rápida son mucho más pequeñas que la de difusión en la red. La fórmula propuesta por Ha β ner para interfaces es [HAS88]

$$D_v^{eff} = D_v \left(1 + \frac{4}{3} \frac{D_i \delta_i}{D_v (D_v t)^{1/2}} \right) \quad (1.31)$$

1.4.1 Caracterización de las Interfaces α - β de la Aleación Zr-2.5% Nb por Difusión de Radiotrazadores

El propósito de estudiar difusión a lo largo de interfaces en aleaciones de Zr, tiene importancia en sí mismo debido al rol que cumplen estas aleaciones en la industria nuclear. Algunas de las aleaciones desarrolladas son bifásicas en el rango de temperaturas correspondiente al funcionamiento normal de los reactores nucleares y se hace necesario conocer cuan rápido es el transporte de materia a través de los mismos. Los bordes de interfase son integrantes primordiales de la estructura de materiales polifásicos, ejerciendo por lo tanto una gran influencia en el comportamiento de dichos materiales. La difusión a lo largo de interfaces está involucrada en fenómenos tales como deformación plástica a altas temperaturas, estabilidad de precipitados en una matriz, transformaciones de fase en estado

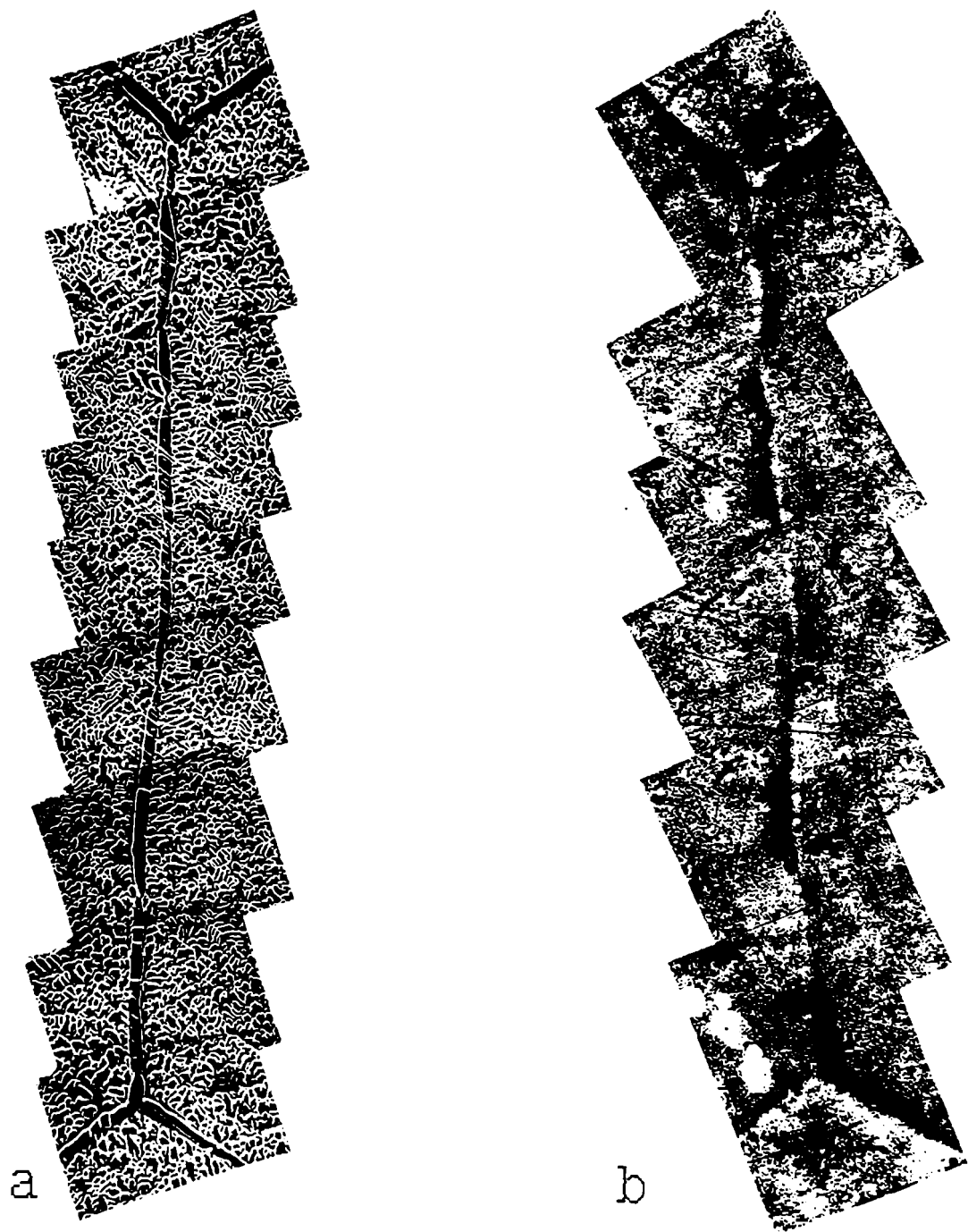


Figura 1.20: a) Micrografía SEM y b) autoradiografía del material bifásico ($\beta + \gamma_2$) del sistema Cu-Al en el que se difundió Ni^{53} . Los bordes de fase presentan zonas sucesivas lisas e irregulares. Existe correspondencia entre la naturaleza de los bordes y la concentración de trazador [PIO86]

sólido, tratamientos superficiales, corrosión a alta temperatura.

Como detallaremos en el Capítulo 3 el Zr-2.5% peso Nb es la aleación con que se fabrican los tubos de presión para reactores nucleares tipo CANDU. Los tubos se fabrican extruyendo tochos agujereados (hollow billets) a unos 850°C , temperatura que está en el campo bifásico ($\alpha + \beta$), obteniendo así tubos que son trabajados en frío hasta el tamaño final. Durante el enfriamiento al aire luego de la extrusión, se forma una estructura bifásica que consiste en granos α , que tienen estructura hexagonal, rodeados de una red de granos de fase β , cúbica metaestable, que contiene 18 a 20% en peso de Nb [ABR82].

El trabajo consistió en dos partes: (i) Preparación del material bifásico. (ii) Estudio de la difusión en interfases.

Con el objeto de lograr interfases naturales en Zr-2.5% peso Nb, pero de mejor resolución en el microscopio electrónico de barrido que la estructura del material que constituye los tubos de presión, se buscó el tratamiento térmico que mejor condujera a ese fin. La resolución buscada es aquella que permite establecer una correlación entre las micrografías de microscopio electrónico de barrido y las autoradiografías, a fin de corroborar si son efectivamente los bordes de fase los que actúan como cortos circuitos para la difusión. Para la obtención del material bifásico se eligió el método de nucleación y crecimiento. Con el fin de interpretar correctamente la autoradiografías es deseable que la fase donde la difusividad es mayor sea la mejor resuelta, para lo cual debe tener un tamaño adecuado.

El rango normal de uso de la aleación en los reactores nucleares es entre 300 y 400°C ; interesaría, pues, estudiar la difusión en dicho rango de temperaturas. Ello no fue posible, por ser dichas temperaturas lo suficientemente bajas como para requerir, tratamientos térmicos excesivamente largos o bien técnicas no convencionales para medir la los coeficientes de difusión, como el "ion beam sputtering". Por esta razón los tratamientos térmicos se hicieron entre 0.4 y $0.5 T_m$, campo ($\alpha + \beta$) - (Zr-Nb), conveniente para las técnicas convencionales.

Se estudió la autodifusión del Nb^{95} en el rango 702 - 818°C y la difusión del Ni^{63} a 801°C por la especial aptitud de este radiotrazador para las técnicas de autoradiografía de alta resolución.

1.4.1.1. Materiales

Para hacer la búsqueda del material adecuado para estudiar difusión en interfases, se utilizaron muestras de distintas aleaciones provistas por Wah Chang Co y Leico.

Como radiotrazadores se utilizaron el Nb^{95} y el Ni^{63} . El Nb^{95} fue provisto como complejo oxalato en solución de ácido oxálico por Rohstoff-Einfuhr. Emite rayos β^- de 160 Kev y rayos γ de 760 Kev. Su vida media es de 35 días. El Ni^{63} fue provisto por New England Nuclear como solución de cloruro en ácido clorhídrico. Emite rayos β^- de 67 Kev y su vida media es de 125 años.

Los dos tipos de película utilizados para las técnicas autoradiográficas fueron:

- a) Film de rayos X . Structurix Dp7, AGFA GEVAERT. Su resolución es de $10 \mu m$. Se pueden hacer observaciones con un aumento de hasta 100X.
- b) Placa autoradiográfica "stripping film" de grano fino. KODAK AR 10. Su resolución es de $5 \mu m$. Se pueden hacer observaciones con microscopio con un aumento de hasta 500X. La película consiste en una cobertura de emulsión sostenida sobre una capa delgada de gelatina destinada a darle suficiente robustez para el manipuleo. Esta capa delgada está montada sobre un vidrio plano, de la que se arranca (de ahí la denominación de "stripping film") luego de hacer una incisión. La exposición debe hacerse en atmósfera seca y a una temperatura de $5^\circ C$. Como revelador hay que usar uno de alto contraste como el KODAK D-19 [LEY59].

1.4.1.2. Procedimiento Experimental

1.4.1.2.1. Obtención de las Interfases Naturales $\alpha - \beta$

Con el objeto de hacer comparaciones, se hizo un estudio metalográfico de un conjunto de unas 40 muestras de base Zr (Zr 1% Nb ; Zr 2.5 % Nb ; Zr 20% Nb ; Zr 3% Nb 1% Sn; porcentajes en peso). sometidas a 8 tratamientos térmicos distintos. Este material había sido preparado previamente en nuestro laboratorio con la finalidad de efectuar estudios en el diagrama de equilibrio Zr-Nb [ARI82]. Las muestras fueron pulidas mecánicamente con papel esmeril hasta grado 600 y luego pulidas

quimicamente con una solución 45% glicerina 45% ácido nítrico 10% ácido fluorhídrico. Las Figs. 1.21 a 1.25 muestran metalografías de algunas de las muestras. Se ve que el material Zr-2.5% peso Nb recocido durante 100 días a una temperatura que fluctuó entre 800 y 820°C, luego de ser solubilizado una hora a 1050°C y finalmente templado a 0°C, presenta una adecuada resolución en el microscopio electrónico de barrido, y presenta bordes de fase continuos, capaces de operar como caminos rápidos de difusión. Las Figs. 1.26 a 1.28 muestran micrografías de muestras recocidas para este trabajo.

Se observa también que en las muestras recocidas a temperaturas menores, en las que la fuerza impulsora de la reacción $\alpha \rightarrow \beta$ es mayor, la nucleación tiende más a ser homogénea, como se explicó en 1.2.2. En este caso buscamos nucleación heterogénea para reemplazar cada borde de grano β por dos bordes de fase $\alpha - \beta$.

Si observamos el diagrama de fases del Zr-Nb, Fig 3.1, vemos que durante el largo tratamiento térmico a la temperatura menor, correspondiente al campo bifásico ($\alpha + \beta$), la fase α , hexagonal compacta, nuclea y crece preferentemente en los bordes de grano β , cúbica de cuerpo centrado, reemplazando cada borde de grano β por dos bordes de interfase α/β , separados por una capa delgada (15-30 μm) de fase α . El diámetro de los granos β fluctúa entre algunas décimas de milímetro y algunos milímetros. Los precipitados de fase α que existen en el interior de la matriz β , por ser discontinuos, no proveen caminos rápidos para la difusión. Se observa en la micrografía de mayor aumento la estructura martensítica α' , obtenida por templado de la fase β . Los bordes de interfase obtenidos por el procedimiento descrito son lisos, contrariamente a lo que ocurría en el sistema Cu-Al, donde estaban formados por tramos sucesivos lisos e irregulares.

La estabilidad de la estructura bifásica obtenida fue estudiada con sucesivos tratamientos térmicos. Se realizaron tres tratamientos térmicos en el campo bifásico ($\alpha + \beta$), con el fin de encontrar un tiempo razonable de recocido para el cual la estructura estuviera ya estabilizada. En todos los casos se hizo previamente una solubilización de una hora a 1050°C (campo β). La Tabla 1.2 muestra los tiempos y temperaturas de recocido.

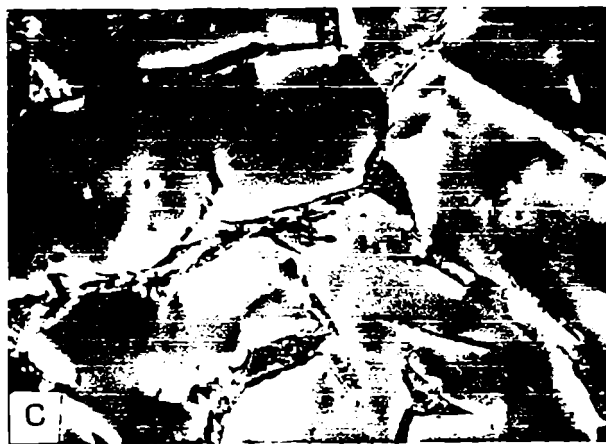
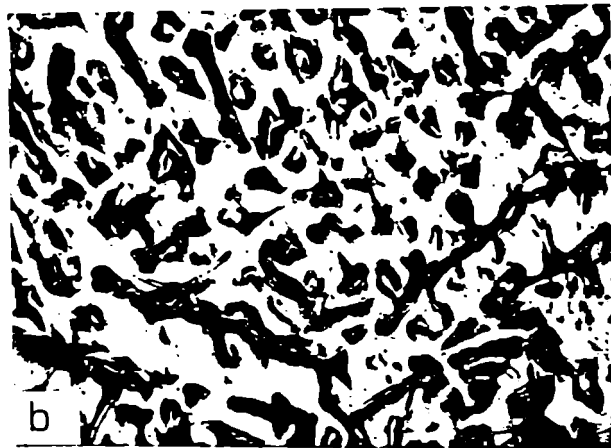


Figura 1.21: Zr-1% Nb. Tratamiento: 1h a 1050°C, luego templado, luego 180 días a 770°C. Micrografías ópticas, luz polarizada. Fase clara: α , fase oscura: β previa. a) M=50X. b) M=200X. c) M=500X.

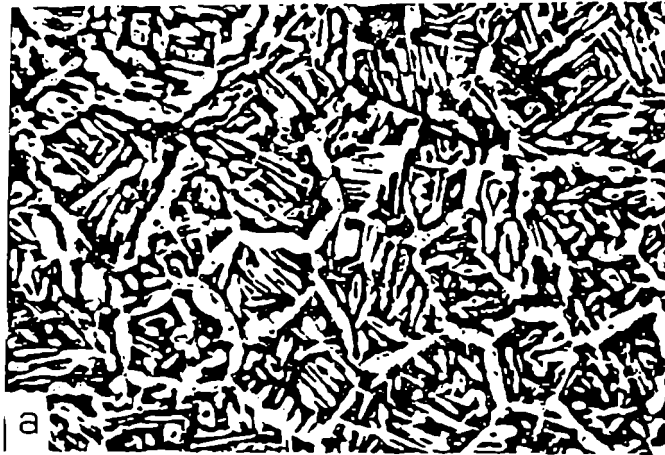


Figura 1.22: Zr-1% Nb. Tratamiento: 1h a 1050°C, luego 100 días a 500 - 820°C. Micrografías ópticas. Fase clara: α , fase oscura: β previa. a) M=50X, luz normal. b) M=200X, luz polarizada. c) M=500X, luz polarizada.

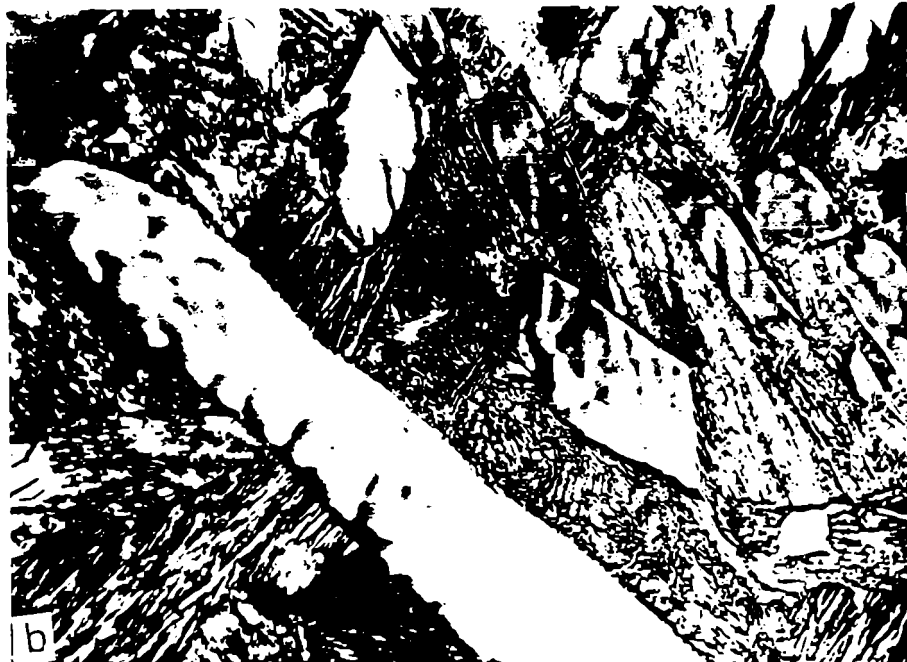


Figura 1.23: Zr-3% Nb 1% Sn. Tratamiento: 1h a 1050°C, luego templado, luego 100 días a 800-820°C. Micrografías ópticas. Fase clara: α , fase oscura: β previa. a) M=60X, luz normal. b) M=540X, luz polarizada.

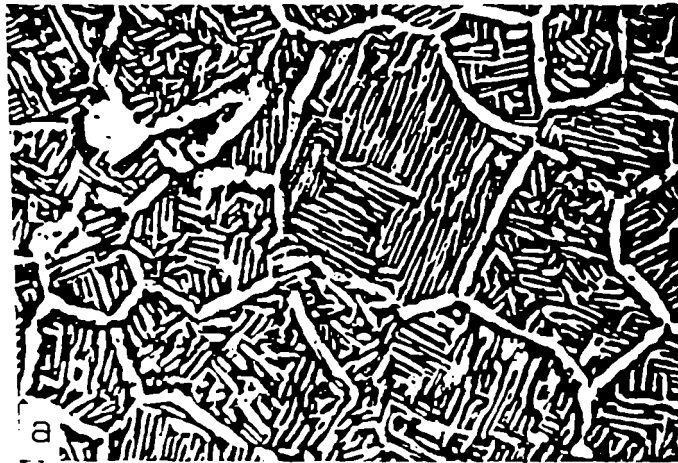


Figura 1.24: Zr-2.5% Nb. Tratamiento: 1h a 1050°C, luego 180 días a 770°C. Micrografías ópticas. Fase clara: α . fase oscura: β previa. a) M=60X, luz normal. b) M=200X, luz polarizada. c) M=500X, luz normal.



Figura 1.25: Zr-2.5% Nb. Tratamiento: 1h a 1050°C, luego 100 días a 800-820°C. Micrografías ópticas. Fase clara: α ; fase oscura: β previa. a) M=50X, luz normal. b) M=200X, luz polarizada. c) M=500X, luz normal.

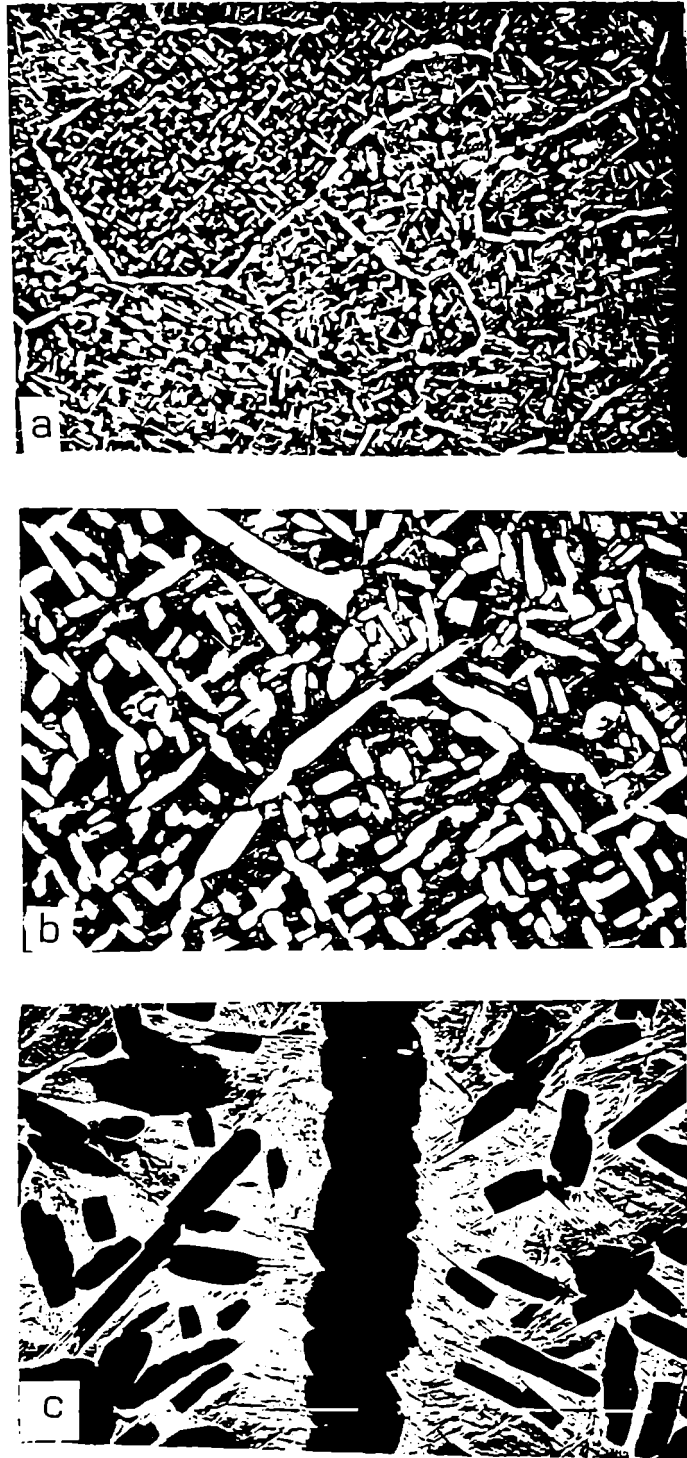


Figura 1.26: Zr-2.5% Nb. Tratamiento: 1h a 1050°C, luego 25 días a 815°C. a) y b) son micrografías ópticas, luz polarizada. Fase clara: α , fase oscura: β previa. a) M=60X. b) M=200X. c) Micrografía SEM. Fase oscura: α ; fase clara: β previa. M=700X.

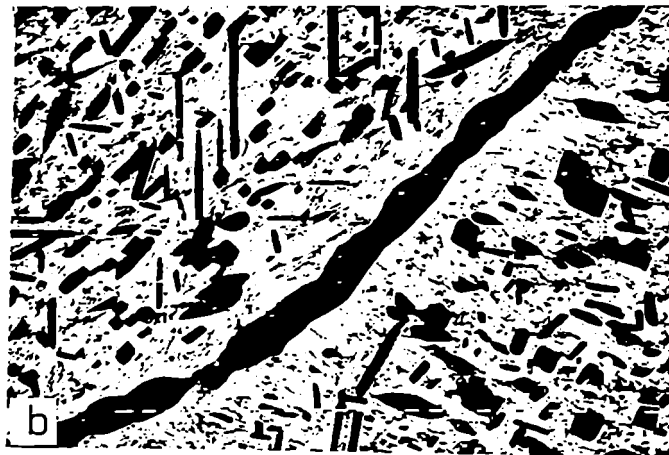
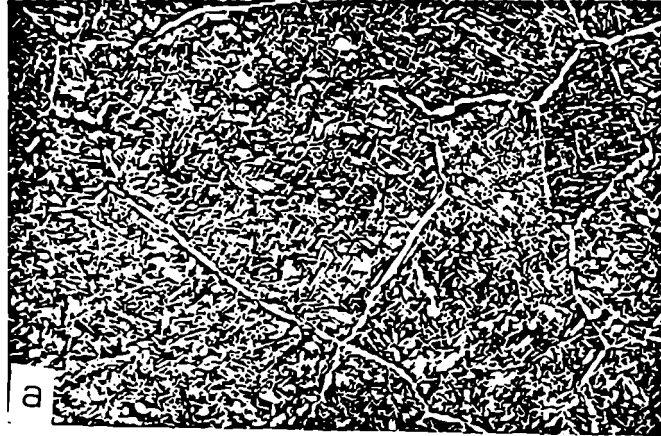


Figura 1.27: Zr-2.5% Nb. a) Tratamiento: 1h a 1050°C , luego 25 días a 772°C . Micrografías óptica con luz normal. Fase clara: α , fase oscura: β previa. $M=60X$. b) Tratamiento: 1h a 1050°C , luego 68 días a $760-836^{\circ}\text{C}$. Micrografía SEM. Fase oscura: α ; fase clara: β previa. $M=200X$.

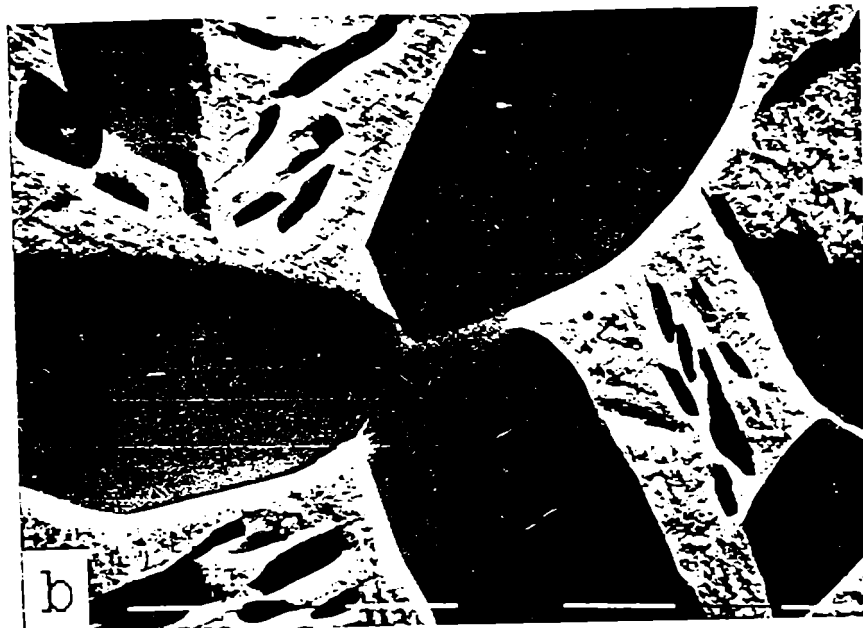


Figura 1.28: Zr-2.5% Nb. Micrografías SEM de mucho aumento para ver detalles de la microestructura. a) Tratamiento: 1h a 1050°C, luego 100 días a 800-820°C. Se aprecia la estructura α' martensítica correspondiente a la transformación de la fase β durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente. M=1700X. b) Tratamiento: 1h a 1050°C, luego 25 días a 815-820°C, luego 1 día a 785°C. Se ve la concurrencia de pares de tres granos α . M=1250X.



Figura 1.29: Zr-2.5% Nb a) Muestra recocida según (*) de la Tabla 1.2 b) Igual toma de la misma muestra luego de ser recocida según (*) + (***) de la Tabla 1.2. $M \simeq 250X$.

Tabla 1.2 . Recocidos para estudiar la estabilidad de la estructura bifásica elegida.

	T (°C)	t (días)
*	780 - 836	68
**	828 - 830	11
***	815 - 820	25

Se compararon dos micrografías de una misma muestra: una de ellas luego del recocido (*) y otra luego de (*) + (**) (Fig. 1.29). Se encontró sólo la leve diferencia debida a la inclinación de los granos respecto a la normal a la superficie de la muestra, que debió ser pulida nuevamente para obtener la micrografía luego del recocido (**). Se comprobó que el recocido (*) producía estructura ya estabilizada desde el punto de vista del movimiento de las interfases. Micrografías de probetas recocidas según (***) mostraron zonas de cada fase del mismo tamaño que las observadas en el material recocido a 100 días y el material recocido según (*). Se consideró que el material recocido según (***) presentaba una estructura bifásica estabilizada desde el punto de vista de movimiento de interfases.

El equilibrio en cuanto a la concentración de Nb en cada fase, fue estudiado mediante mediciones con la microsonda electrónica en muestras similares a las de este trabajo por Vigna en nuestro laboratorio [VIG 83]. La Tabla 1.3. muestra estos resultados para el material sometido a distintos recocidos.

Según estos resultados, existe apreciable diferencia entre los valores medidos, que tienen un error de un 10% y los extraídos del diagrama de equilibrio [ABR82]. Como veremos en 3.1 las transformaciones de fase en este material prosperan muy lentamente y se necesitan del orden de meses de recocido para lograr la composición de equilibrio de cada fase. Además las concentraciones en equilibrio están fuertemente influidas por el contenido de impurezas de la aleación. En nuestro caso se trato de aleaciones comerciales. Sin embargo, en lo que atañe a nuestros propósitos, lo que interesa es que la estructura sea la de equilibrio, o sea que los bordes no se muevan. Según Romig [ROM87], que realizó un estudio muy detallado de concentraciones de soluto en muestras bifásicas de distintos materiales con técnicas STEM y de microsonda electrónica de alta resolución, la composición de las fases en las cercanías de las interfases alcanzan el valor de equilibrio en los

primeros estadios del tratamiento térmico. A partir de estos hechos se infiere que sea la estabilidad estructural el principal requisito para estudiar difusión en interfaces.

Tabla 1.3. Resultados de mediciones de microsonda electrónica para estudiar la estabilidad química de la estructura elegida.

T_w (°C)	t (días)	wt. original (%peso)	wt. medida (α) (%peso)	wt. medida (β) (%peso)	wt. medida (β) (%peso)
830	79	0.30	0.4	3.5	3.4
810	100	0.35	0.5	5.5	7.4
770	18	0.45	0.5	8.0	12.6

1.4.1.2.2. Experiencias de Difusión

La Tabla 3.2 del capítulo 3 describe el contenido de impurezas de la aleación comercial utilizada.

Muestras de la aleación, en la forma de discos de 4 mm de espesor fueron cortados con sierra de diamante de un lingote de 13.3 mm de diámetro. Estas muestras fueron estabilizadas mediante el tratamiento descrito anteriormente: solubilización durante una hora a 1050°C (campo β), seguido de un recocido a 815-820 °C (campo(α + β)) durante 25 días. Este tratamiento produjo un material bifásico morfológicamente estable para recocidos a esa temperatura que duraran hasta el orden de 100 días, 10 veces más que el recocido de difusión más largo que se pensaba realizar. Para revelar la estructura bifásica se utilizó el procedimiento descrito anteriormente.

Los radiotrazadores Nb^{95} y Ni^{63} fueron aplicados sobre la superficie pulida de distintas muestras por deposición electrolítica en un baño de dimetilsulfóxido. Los depósitos tuvieron un grado adecuado de actividad, adherencia, brillo y homogeneidad. La homogeneidad y actividad de los depósitos fue controlada con autoradiografías.

Los recocidos de difusión fueron llevados a cabo en hornos Chevenard-Joumier con $\Delta T = \pm 1^\circ C$. Las muestras fueron envueltas en hojas de Ta de alta pureza y selladas en vacío con ligera sobrepresión de Ar de alta pureza. Los perfiles de penetración de Nb^{95} fueron obtenidos con el método de seccionamiento directo, y los de Ni^{63} con el método de Gruzín [GRU68].

El método de seccionamiento directo y seriado consiste en la extracción de capas delgadas de la muestra, cuyo espesor se evalúa por diferencia de peso, y la medición subsiguiente de la actividad de

las secciones individuales, que es proporcional a la concentración de radiotrazador en cada capa. Para eliminar los efectos de difusión superficial, se hace previamente a este proceso de seccionamiento, un cilindrado de la muestra, que consiste en la extracción mediante un torno de alta precisión, de una capa cilíndrica de varios \sqrt{Dt} de espesor, siendo D el coeficiente de difusión en volumen del radiotrazador, ya sea conocido o estimado.

EL método de Gruzin difiere del anterior en que la actividad que se mide es la residual en la muestra. Se demuestra que en los casos en que la absorción de la radiación del trazador en el material es muy alta, como ocurre para el Ni^{63} , la actividad residual que se mide es también proporcional a la concentración de trazador en la capa extraída.

Para los seccionamientos se utilizó una máquina de abrasión de alta precisión capaz de extraer capas del espesor de $1 \mu m$ guardando el paralelismo entre las caras dentro de 0.3° . [RUZ60]. El espesor de las capas fue calculado por diferencia de peso con una microbalanza Mettler. La actividad γ del Nb^{95} fue medida con un detector de $INa(Tl)$. La actividad remanente β^- del Ni^{63} fue medida con un detector de Si. El enmascaramiento debido a difusividad superficial se evitó como dijimos, quitando mediante un torno de precisión una rodaja circunferencial de las muestras, de un espesor de $500 \mu m$.

Se utilizó la ecuación de Fisher para bordes de grano [FIS57], adaptada por Bondy para bordes de interfase [BON71] y corregida por Martin [MAR75], como solución de nuestras ecuaciones de difusión. De acuerdo al modelo de Fisher, a profundidades donde ya sólo existe difusión a lo largo y a partir de las interfases, se espera una dependencia lineal de $\ln(c)$ con y , siendo c la concentración específica media del trazador, y la penetración a partir de la superficie donde se había depositado el trazador. (Ver Apéndice 1).

$$\ln c = A - y/y_0 \quad (1.32)$$

donde c es la concentración específica media del trazador en la profundidad y . A es una constante.

$$y_0^2 = \rho_1 D_1 \frac{(\pi t)^{1/2}}{\rho_\alpha D_\alpha^{1/2} + \rho_\beta D_\beta^{1/2}} \quad (1.33)$$

D_1 es el coeficiente de difusión en interfases; $D_{\alpha,\beta}$ es el coeficiente de difusión en volumen en α, β ; ρ_1 es la concentración superficial de trazador en la interfase; $\rho_{\alpha,\beta}$ es la concentración en volumen de

trazador en α ; t es el tiempo de recocido a la temperatura T .

y_0 se determina con exactitud de los perfiles de penetración determinados experimentalmente (1.32), y a partir de (1.33) si se conocen los demás parámetros se determina D_1 . En realidad en la mayoría de los casos, tampoco se conoce ρ_1 . Cuando se especula que los fenómenos químicos tales como la segregación de soluto no son importantes se puede efectuar el reemplazo

$$\frac{(\rho_1 D_1)}{(\rho_2 D_1^{1/2} + \rho_2 D_2^{1/2})} = \frac{\delta_1 D_1}{(D_1^{1/2} + D_2^{1/2})} \quad (1.34)$$

Se llega así a la fórmula de Bondy, donde δ_1 , que efectivamente tiene la dimensión de una longitud, es interpretada como el semi-espesor de la interfase, al que se le suele asignar un valor de 5 \AA .

En general, los fenómenos químicos en las interfases son importantes, y el espesor de la interfase carece de sentido físico. La magnitud que tiene mayor sentido físico es entonces la permeación de la interfase que es un efecto combinado de difusión y segregación. Esta magnitud es la que efectivamente se mide en las experiencias de difusión y queda definida por

$$P_1 = D_1 \delta_1 \quad (1.35)$$

donde a δ_1 hay que darle la interpretación explicitada en (1.34).

Para el Nb^{53} se realizaron 5 experiencias de difusión en el campo bifásico, detalladas en la Tabla 1.4. Para el Ni^{63} se hizo una experiencia de difusión a $T=801 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=2400 \text{ s}$.

1.4.1.3. Resultados

La Figs. 1.30 a) a e) muestran los perfiles de penetración de las 5 experiencias de Nb^{53} en tanto que la Fig. 1.30 f) muestra el perfil de penetración de Ni^{63} . En todas ellas el $\ln c$ es lineal con la penetración a partir de determinado valor de la misma. Para Nb^{53} no se observan líneas rectas en los gráficos $\ln(c)$ vs. y^2 aún para pequeñas profundidades, donde prevalecería la difusividad en volumen, porque los cristales de ambas fases actúan simultáneamente; el perfil de concentración resulta de la suma de dos perfiles individuales de una forma general $c(y, t) = A(t)\exp(-y^2/4Dt)$. Para Ni^{63} , debido a la muy diferente difusividad en cada fase, se pueden considerar dos regiones lineales en el gráfico $\ln c$ vs. y^2 .

Nb²

Para la difusión del Nb podemos despreciar el término de difusividad en la fase α frente al correspondiente de la fase β [FED63,DYM68], máxime teniendo en cuenta que la concentración de Nb sigue la misma tendencia [ABR82], con lo que (1.31) se transforma en:

$$y_0^2 \approx \rho_\beta D_\beta \frac{(\pi t)^{3/2}}{\rho_\alpha D_\alpha^{3/2}} \quad (1.36)$$

y es:

$$P_i = D_\beta \frac{\rho_\alpha}{\rho_\beta} = \frac{y_0^2 (D_\alpha)^{3/2}}{(\pi t)^{3/2}} \quad (1.37)$$

En el trabajo publicado en 1986 [PIO86], cuyo gráfico de Arrhenius puede verse en la Fig. 1.31, consideramos para la difusividad en la fase β de la aleación Zr-Nb, los valores extrapolados para la fase β del Zr puro. De acuerdo a los pocos datos que había en ese momento de difusión de Nb en

Figura 1.30: Perfiles de penetración de las 6 experiencias de difusión en el sistema bifásico Zr-2.5% Nb. La linealidad en $\ln c$ vs. y indicaría difusión en volumen en una sola fase, resultado que no se obtuvo. En todos los casos se señala la región donde $\ln c$ es lineal con y lo que indica difusión a lo largo de las interfases. el orden con que están puestas las figuras es el mismo en el que fueron hechas las experiencias.

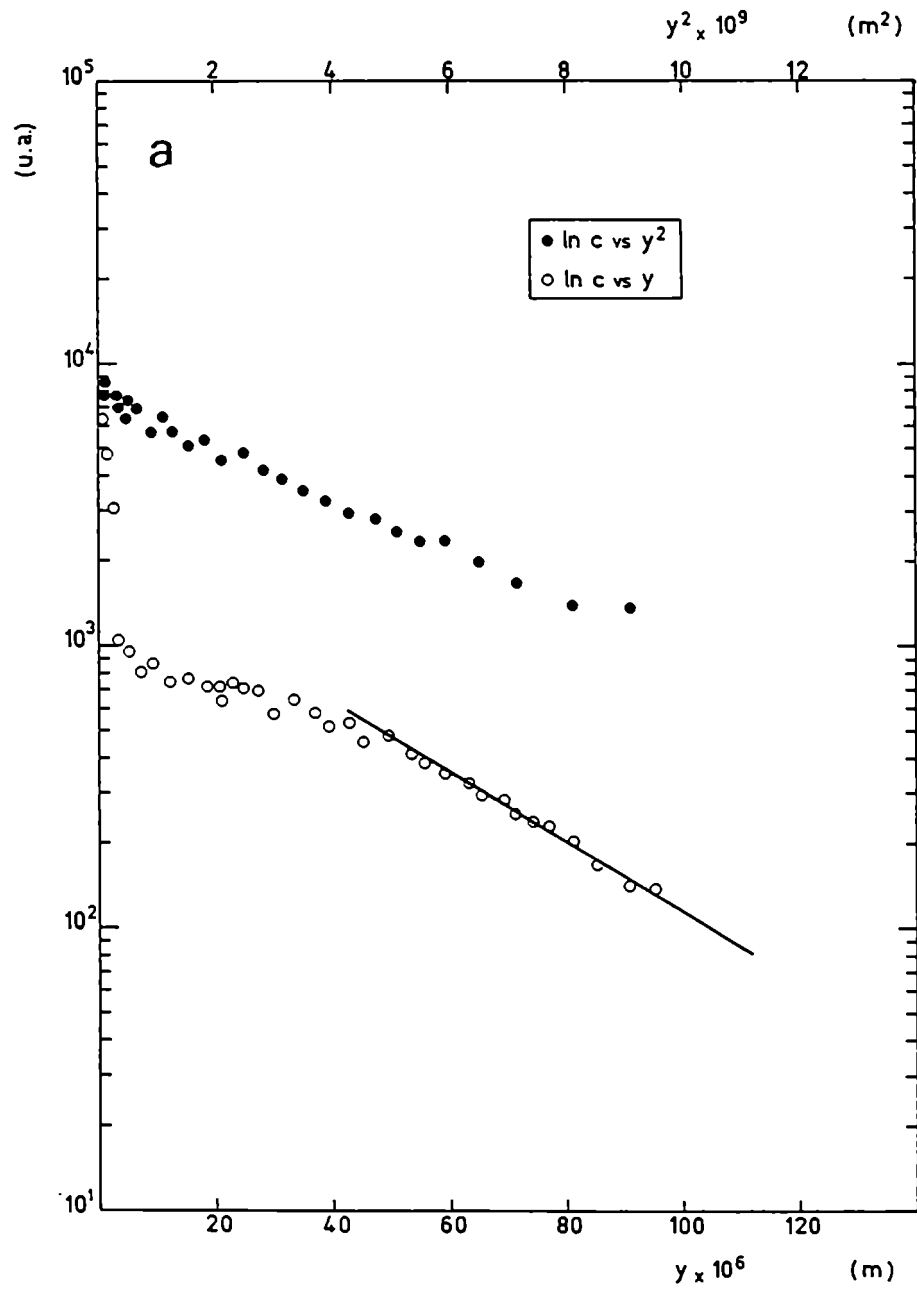


Figura 1.30: Isótopo: Nb^{35} . Tratamiento: 618°C , 670800 s.

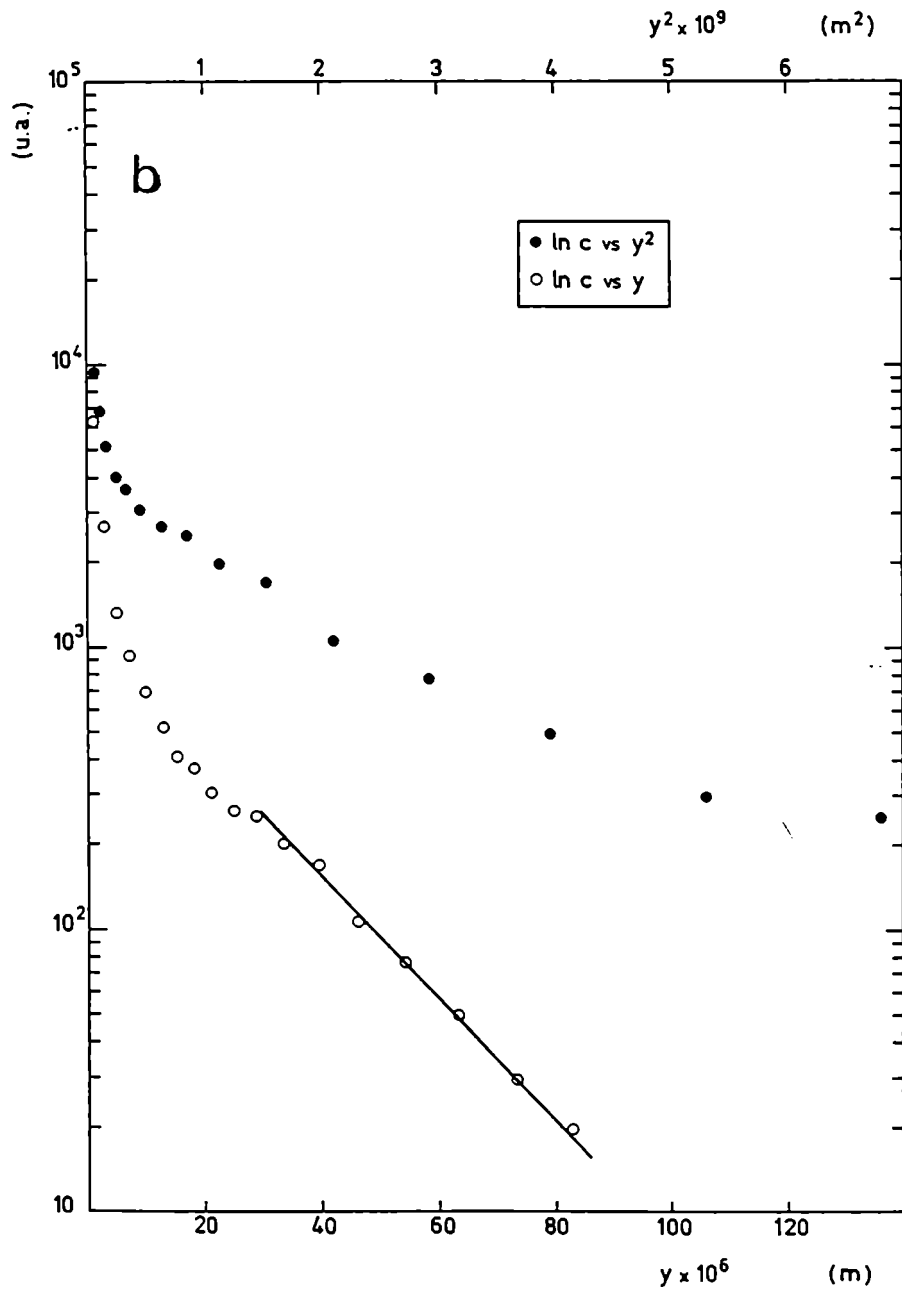


Figura 1.30: Isótopo: Nb^{95} . Tratamiento: $750^\circ C$. 1112400 s.

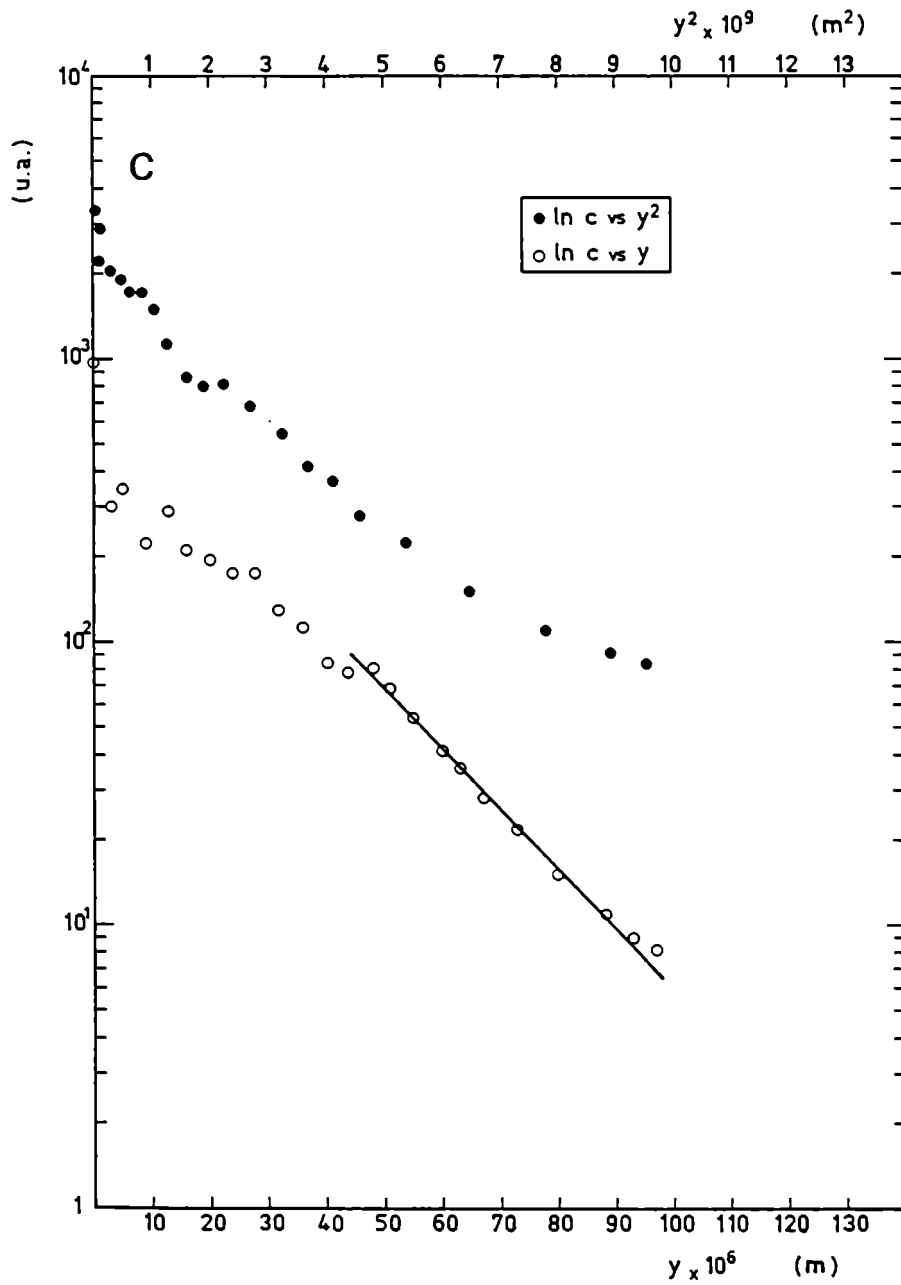


Figura 1.30: Isótopo: Nb^{93} . Tratamiento: $702^\circ C$, 1212540 s.

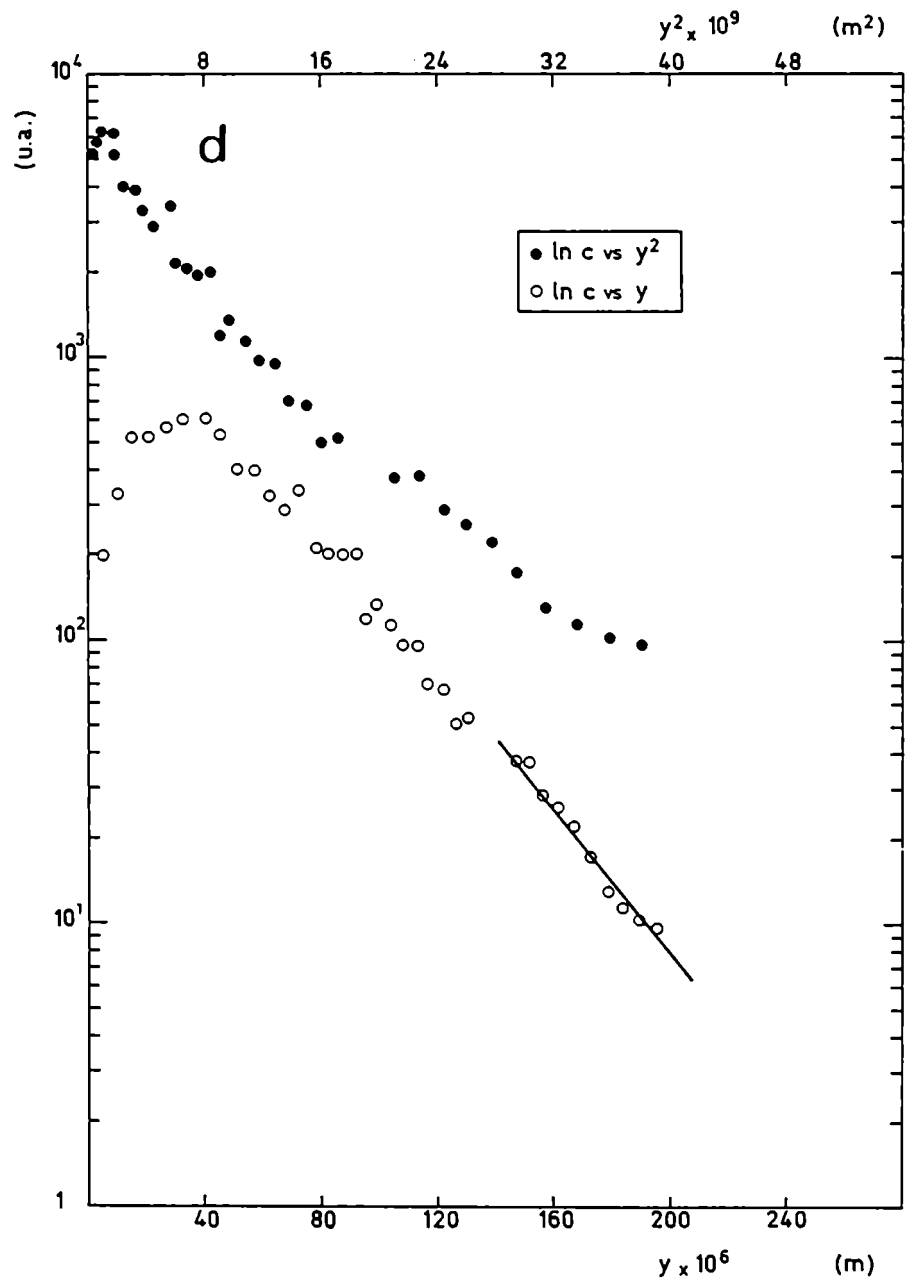


Figura 1.30: Isótopo: Nb^{95} . Tratamiento: $802^\circ C$, 692340 s.

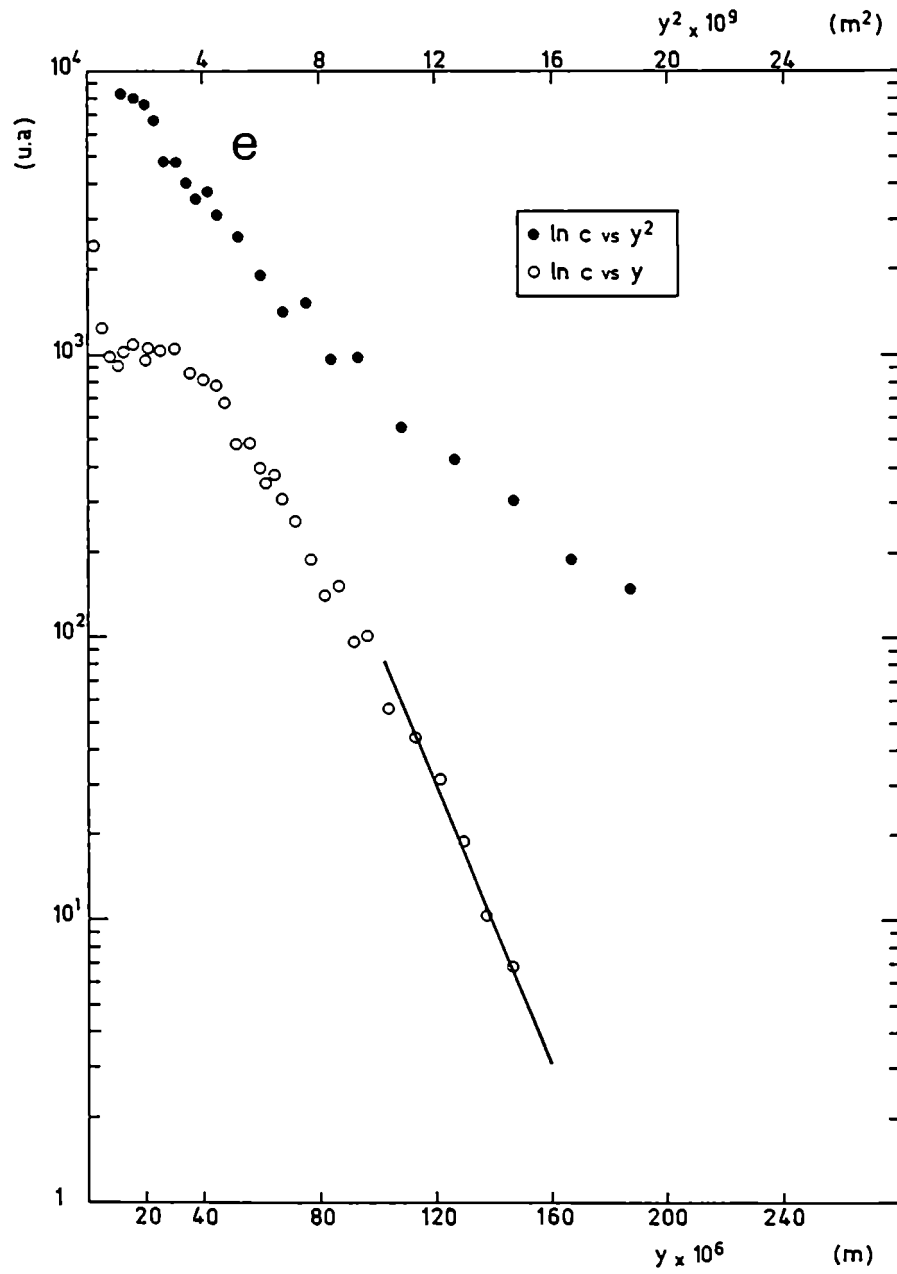


Figura 1.30: Isótopo: Nb⁹⁵. Tratamiento: 785°C, 92400 s.

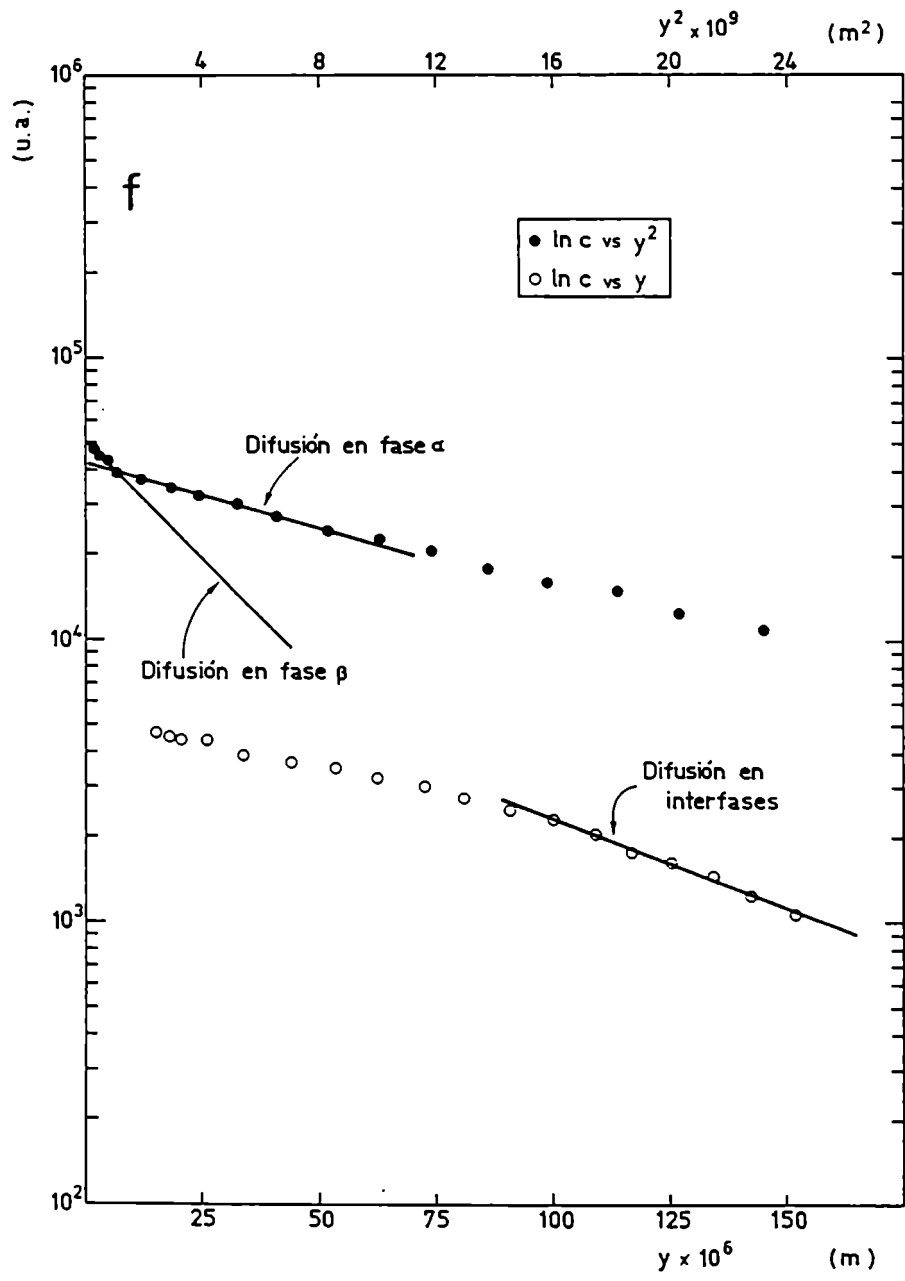


Figura 1.30: Isótopo: Ni²⁺. Tratamiento: 801°C. 2400 s.

Zr-Nb, ello era válido [HER82]. Trabajos más completos y recientes [HER87,HER88] realizados en el mismo grupo con el objetivo de dilucidar el mecanismo de difusión en los metales bcc "anómalos", nos obligaron a revisar nuestros valores [PIC88].

Tabla 1.4. Difusión de Nb²⁵

Secuencia	T (°C)	T (K)	t (s)	T _m (K)	%Nb	D _β x 10 ¹³ (m)	√(D _β t) x 10 ⁵ (m ² /s)	P _β x 10 ²² (m ² /s)	D _β x 10 ¹¹ *
1	818	1091	670860	1.91	3.5	7.0	6.8	8.0	16.0
4	802	1075	692340	1.93	5.5	5.0	5.9	4.0	8.0
5	785	1058	92460	1.96	6.5	3.8	2.5	2.9	5.9
2	750.2	1023	1112400	2.00	10.0	1.6	4.2	0.9	1.8
3	702	975	1212840	2.08	13.0	0.5	2.5	0.5	1.0

* D_β calculado con δ = 5 × 10⁻¹⁰ m.

La Tabla 1.4 muestra los resultados P_β y D_β, junto con los valores de temperatura y tiempo de los recocidos y los valores introducidos de D_β. La Fig. 1.32 muestra el gráfico de Arrhenius obtenido en este trabajo, conjuntamente con el obtenido por Iribarren y Dymont para la difusión en el mismo material de Zr²⁵ [IR189].

Como vemos el gráfico que se obtuvo es recto, si no tenemos en cuenta el punto correspondiente a la menor temperatura. Los parámetros de difusión obtenidos fueron:

$$Q_d = (288 \pm 30) \text{ kJ/mol}$$

$$D_0 = (0.89 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{s},$$

considerando δ = 5 · 10⁻¹⁰ m.

En este trabajo la principal fuente de error en la determinación de los coeficientes de permeación en interfases proviene del error con que se determinan los valores de D_β. Los valores de D_β se obtuvieron por un proceso combinado de interpolación y extrapolación a partir de las curvas de la Fig. 1.33 Como se ve en la Fig. 1.34 la interpolación lineal es válida para determinar D_β(c) para una dada temperatura. Por otra parte, los valores de interés debieron ser extrapolados hacia mayores valores de T_m/T, pues el rango de existencia de la fase α en el material bifásico es más amplio que en los materiales monofásicos considerados (Ver diagrama de equilibrio, Fig. 3.1.).

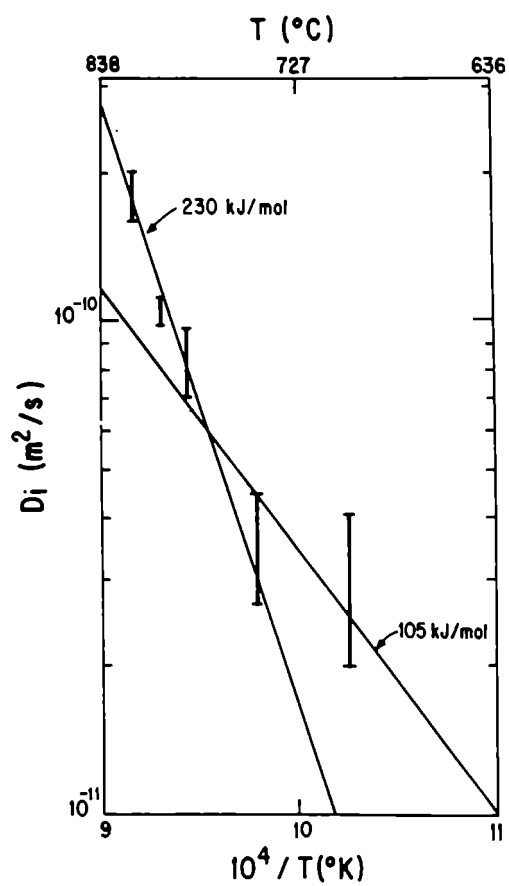


Figura 1.31: Gráfico de Arrhenius para la difusión en interfases de Nb^{35} en Zr-2.5\% obtenido anteriormente [PIO86]

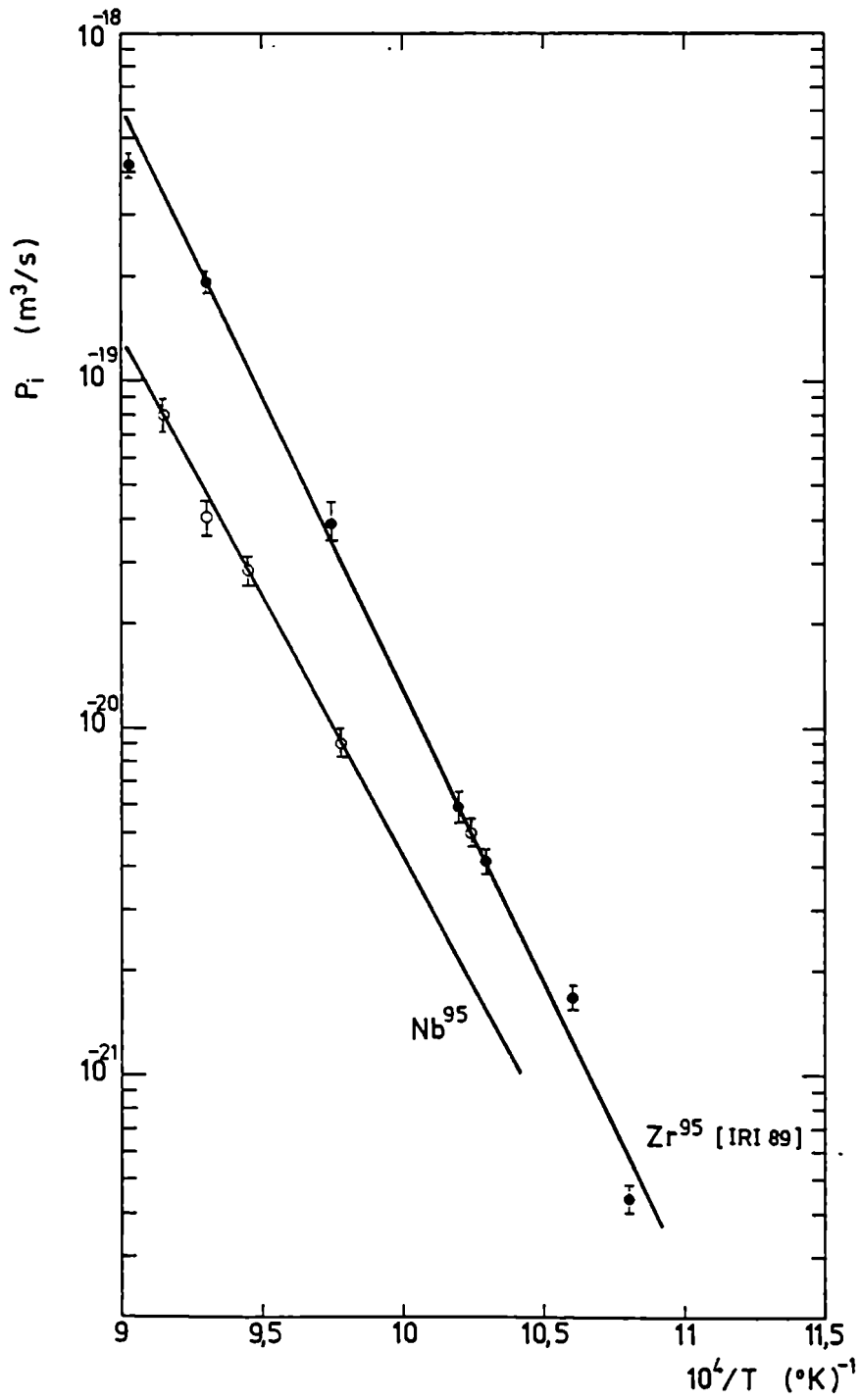


Figura 1.32: Gráfico de Arrhenius para la difusión en interfases de Nb^{95} en Zr-2.5\% Nb . Se compara con el gráfico de Arrhenius obtenido para Zr^{95} por otros autores [IRI89].

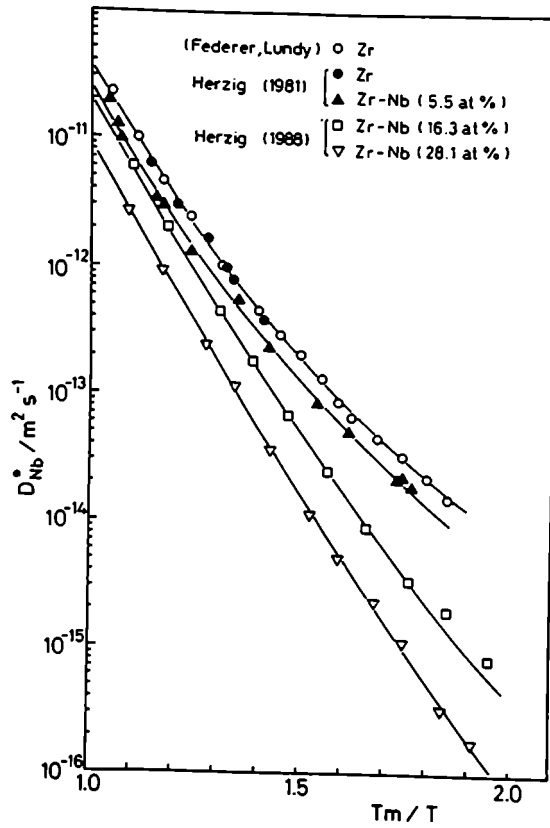


Figura 1.33: Gráfico de Arrhenius para la difusión de Nb^{55} en la fase β de aleaciones Zr-Nb de distinta composición [FED63, HER81, HER88]

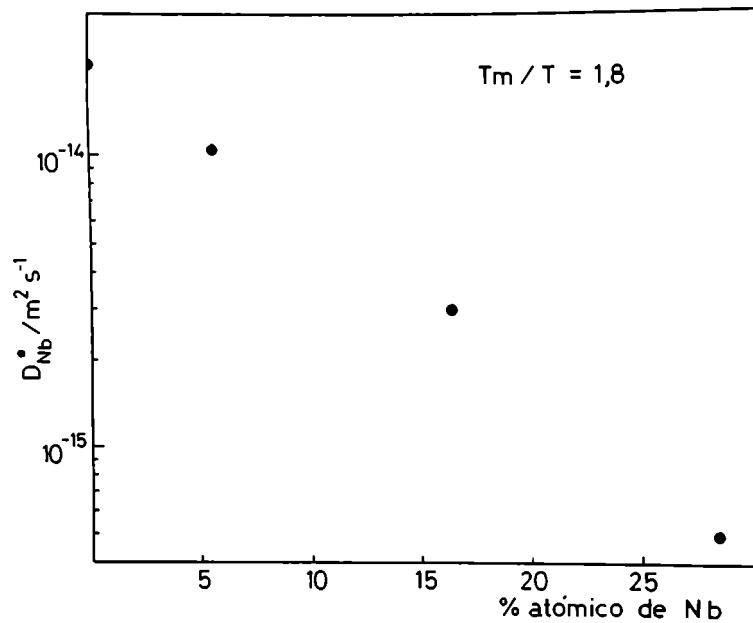


Figura 1.34: Variación con la composición del coeficiente de difusión de Nb^{55} en la fase β de aleaciones Zr-Nb, a una dada temperatura.



Figura 1.3. Difusión de Ni^{62} . Micrografía y autoradiografía obtenidas a unos 150 micrones de profundidad. $M = 50X$.

Ni⁶³

Se realizó un único experimento de difusión con $T = 801^{\circ}\text{C}$; $t=2400\text{seg}$. Como se ve de la Fig. 1.30 f) el gráfico $\ln(c)$ vs. y se hace lineal con la penetración a partir de algún valor de la misma, como ocurre con el Nb⁹³.

El conocimiento a partir de la literatura de la difusión en volumen del Ni en Zr puro y en aleaciones de Zr existe pero es incompleto. En α -Zr la difusividad es extremadamente alta. Hood y Schultz [HOO82] determinaron que para 800°C es $D_{\alpha} = 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}$. (El coeficiente de autodifusión para esa temperatura es $5.54 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$ [HOR84]). Los mismos autores [HOO87] determinaron que en la fase β de una aleación Zr-2.5 Nb, a una temperatura de 847°C era $D_{\beta} = 9 \times 10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$. (A esa temperatura el coeficiente de autodifusión es $5 \times 10^{-14}\text{m}^2/\text{s}$ [HER87]). Si observamos con detenimiento la curva que da el perfil de penetración de $\ln(c)$ vs. y^2 vemos que hay dos regiones lineales: la más empinada, a menores penetraciones correspondería a difusión en volumen en la fase β y la correspondiente a mayores penetraciones y menos empinada corresponde a la difusividad mucho más rápida en la fase α . Los valores que obtuvimos para la difusividad en volumen del Ni en nuestra muestra, a partir del perfil de penetración de la Fig. 1.30 f) fueron:

$$D_{\beta} = 4.4 \times 10^{-13}\text{m}^2/\text{s}.$$

$$D_{\alpha} = 1.6 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}.$$

Entrando con el coeficiente mayor, D_{α} , en la fórmula (1.31), obtenemos para la permeación en interfases:

$$P_i = 6.7 \times 10^{-11}\text{m}^2/\text{s}.$$

Este valor es 4 órdenes de magnitud superior al valor de P_i para el Nb, y para la misma temperatura, que figura en la Tabla 1.4. Las autorradiografías correspondientes a pocos micrones de penetración muestran una más alta concentración de trazador en la fase β que en la fase α . Además, las autorradiografías obtenidas a mayor penetración, ($\approx 140\mu\text{m}$) muestran una mayor concentración de trazador en regiones que rodean a los bordes de interfase. Esto se observa en la Fig. 1.35 donde también se observa el perfecto acuerdo entre los detalles autorradiográficos y micrográficos.

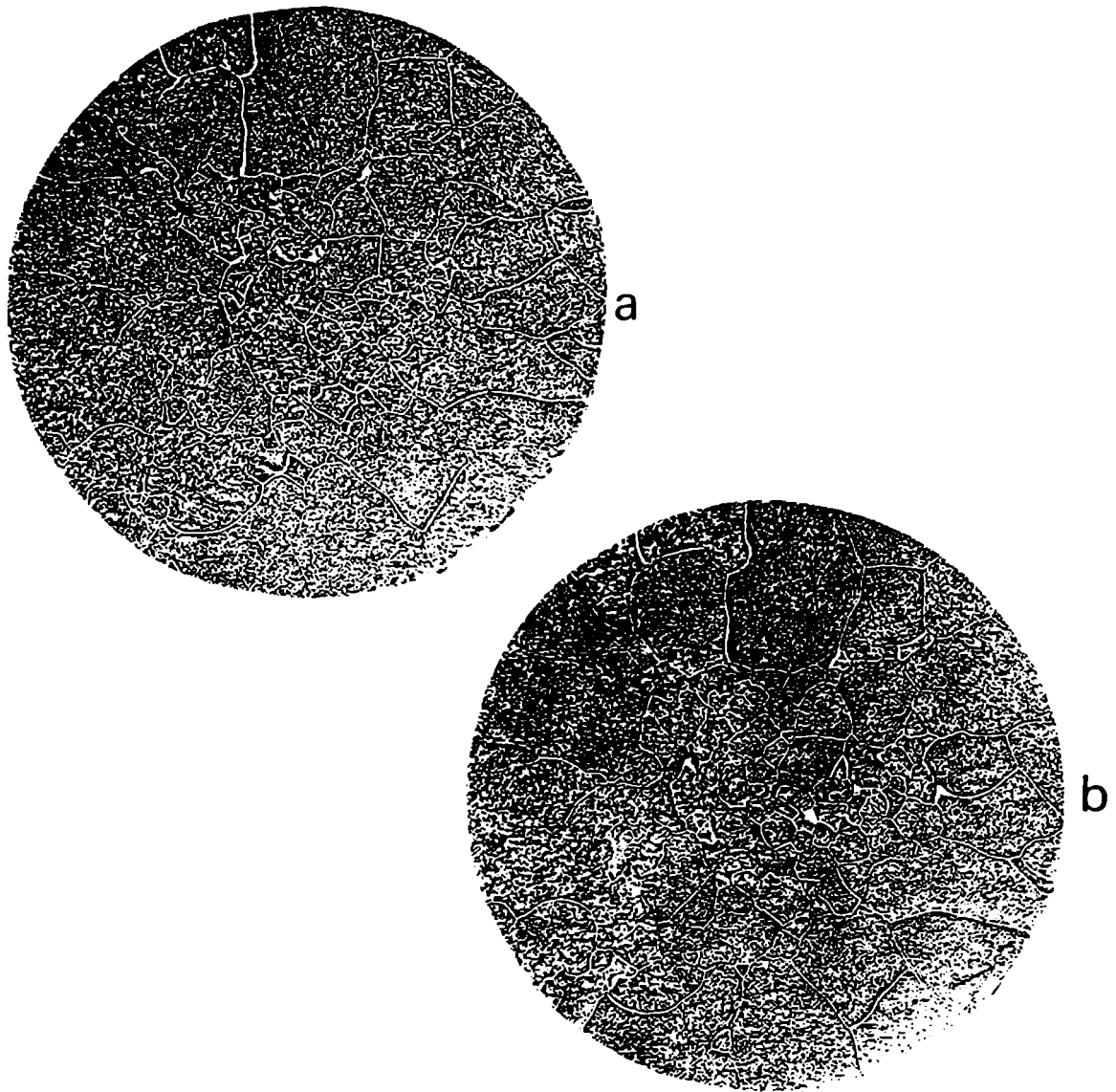


Figura 1.36: Autoradiografías obtenidas con Ni^{63} . $M=6x$. a) Autoradiografía R-X. Profundidad: $43 \mu m$. Exposición: 2 horas b) Autoradiografía "stripping film". Profundidad: $153 \mu m$. exposición: 2 días.

La Fig. 1.36 a) y b) muestra que en las autoradiografías los granos β aparecen siempre más oscuros que los granos α aunque su ennegrecimiento fluctúa al ir de un grano al otro. Comparando las autoradiografías de la misma muestra correspondiente a distintas profundidades, se observó que los granos β más oscuros se hacen cada vez más chicos y los granos β más claros se hacen cada vez más grandes a medida que aumenta la profundidad.

1.4.1.4. Discusión

Se ve de las ecuaciones que a efectos de determinar D , se debe conocer los coeficientes de difusión

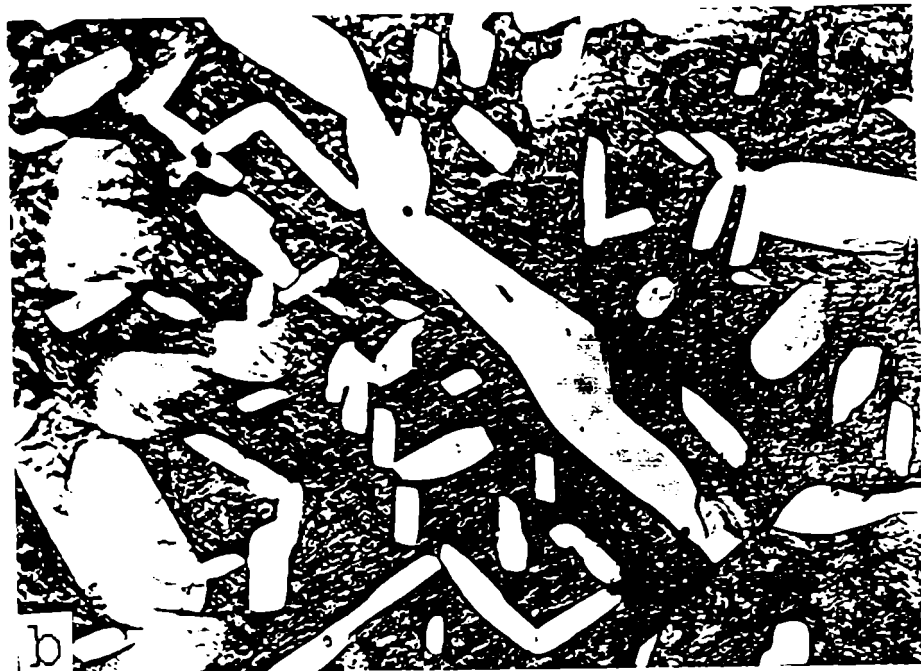


Figura 1.37: Micrografías ópticas de la muestra 1 luego del recocido de difusión ($T=818^{\circ}\text{C}$, $t=670800$ s). a) $M=250X$. b) $M=500X$.

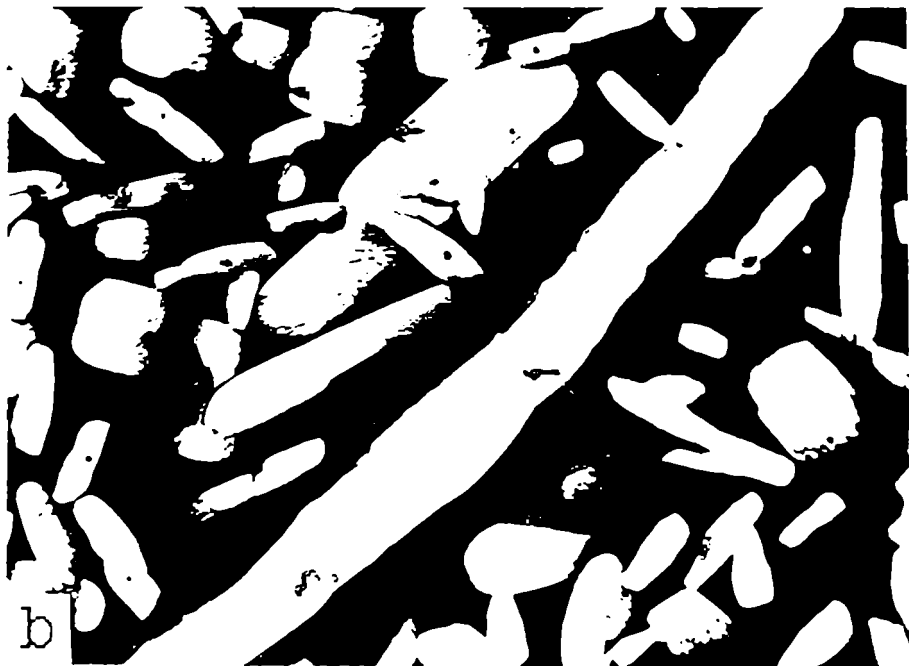
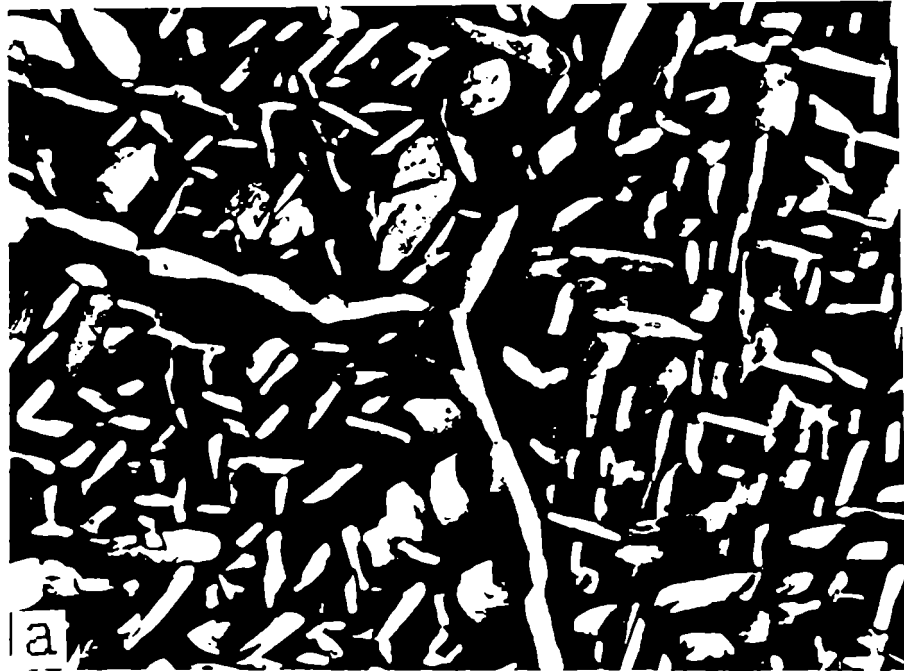


Figura 1.38: Micrografías ópticas de la muestra 4 luego del recocido de difusión ($T=802^{\circ}\text{C}$, $t=692349$ s). a) $M=250X$, b) $M=500X$.

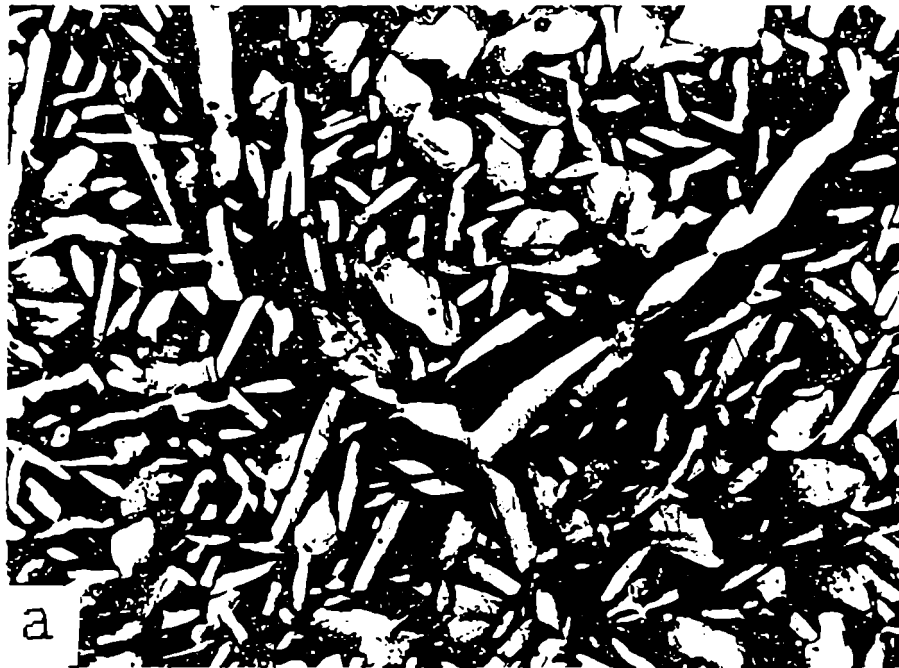


Figura 1.39: Micrografías ópticas de la muestra 5 luego del recocido de difusión ($T=785^{\circ}\text{C}$, $t=92400$ s). a) $M=250X$, b) $M=500X$.



Figura 1.40: Micrografías ópticas de la muestra 2 luego del recocido de difusión ($T=750^{\circ}\text{C}$, $t=1112400\text{ s}$). a) $M=250X$, b) $M=500X$.

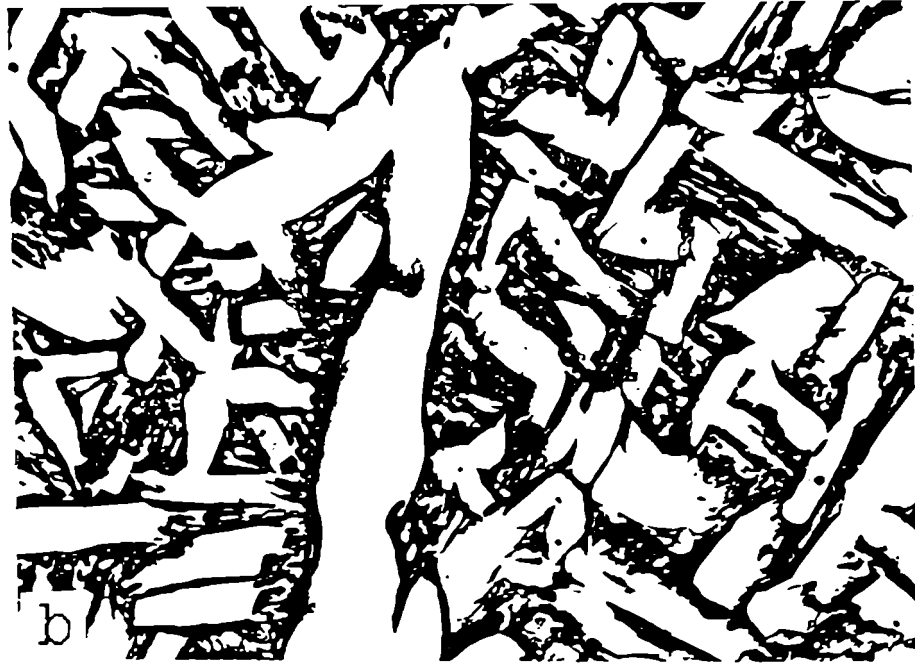
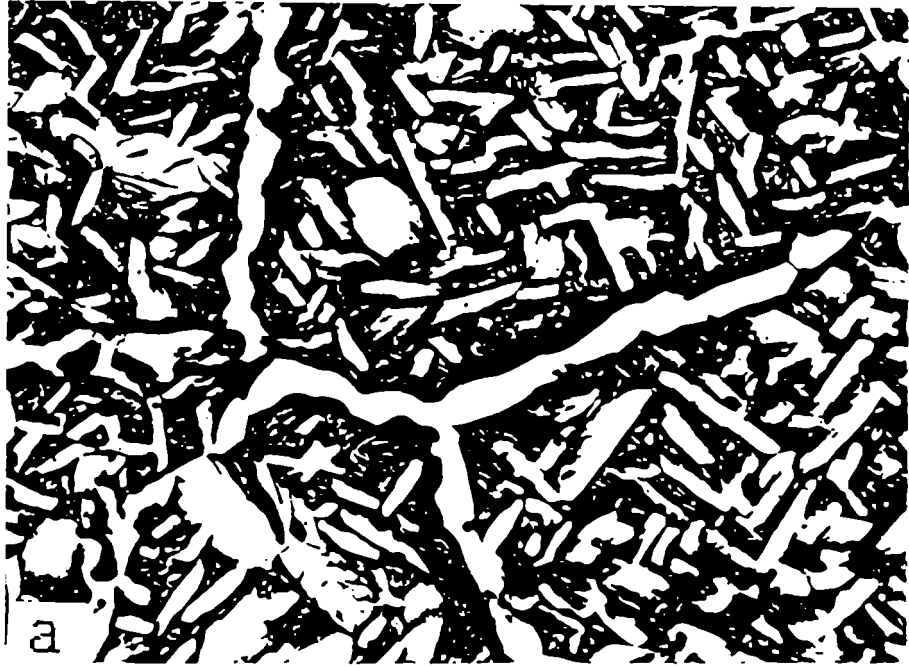


Figura 1.41: Micrografías ópticas de la muestra 3 luego del recocido de difusión ($T=702^{\circ}\text{C}$, $t=1212840\text{ s}$). a) $M=250X$, b) $M=500X$.

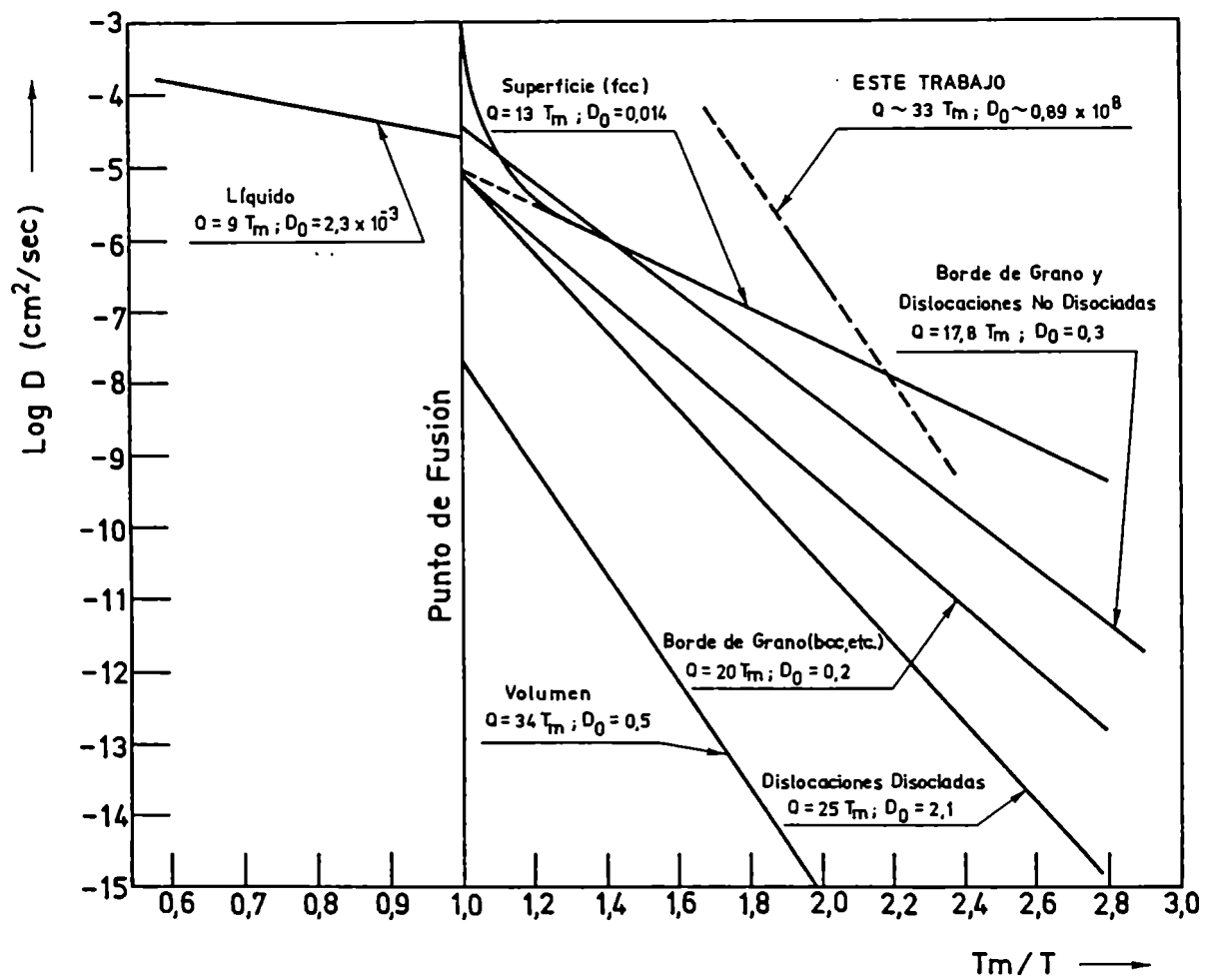


Figura 1.42: Espectro de difusividad para metales sólidos y líquidos [GJO72], al que se agregó el resultado obtenido en nuestro trabajo para difusión de Nb^{95} en las interfaces α - β de Zr-2.5% Nb. En la expresión $Q = xT_m$, Q está expresado en KCal/molK y T_m es la temperatura de fusión en K.

en volumen de cada fase. En el trabajo anterior [PIO86] se consideró para el Nb que D_2 era nulo frente a D_3 lo que está fundado en lo que ocurre en Zr puro: en tanto que los valores tomados para D_2 fueron los extrapolados de la curva $\ln(D_2)$ vs. $1/T$ (°K) correspondiente al Zr puro. El rango de temperaturas estudiado en este trabajo se encuentra dentro del campo ($\alpha - \beta$) del Zr-Nb, es decir que es más bajo que la menor temperatura estudiada para el β -Zr puro. Por lo tanto, los valores de D_2 necesarios para calcular D_1 debieron extrapolarse de los gráficos de Arrhenius existentes hasta ese momento, que tienen la particularidad de ser curvos, lo que hizo la extrapolación más difícil. Extrapolando mediante diferentes curvas posibles, se obtuvieron variaciones para D_2 de $\pm 25\%$ para altas temperaturas y de $\pm 150\%$ para las temperaturas bajas. Estas fluctuaciones afectaron los valores de D_1 hasta un orden de magnitud. Los valores de D_1 determinados dentro del orden de magnitud, fueron $10^2 - 10^4$ veces más altos que los valores extrapolados de D_2 , siendo la razón respecto de D_2 aún mayor en órdenes de magnitud. Este hecho confirmó que los bordes de interfase $\alpha - \beta$ del Zr-2.5% peso Nb actúan como corto-circuitos para la autodifusión del Nb. El gráfico de Arrhenius obtenido anteriormente presenta una curvatura que excede los límites de error de los coeficientes de difusión. Los valores que toma la energía de activación son relativamente altos, comparados con los valores usuales que se obtienen en bordes de grano [ASM79].

Q_1/Q_2 varió entre 0.5 y 2.0 y Q_1/Q_3 entre 0.7 y 1.7. Estos altos valores de Q_1 se interpretaron con la pureza comercial de la aleación utilizada. En [JUV79], los autores trabajaron con los bordes de interfase α/γ en aceros austeníticos 15% Cr 10% Ni y los valores que obtuvieron fueron $Q_1 = 305$ KJ/mol para aleaciones comerciales y 155 KJ/mol para aleaciones de alta pureza, siendo la energía de activación para la fase α , $Q_1 = 250$ KJ/mol.

En [PIO86], pensamos que la curvatura obtenida en el gráfico de Arrhenius se debía al hecho de que cada borde contribuiría a la difusión con parámetros en general diferentes, debido a la distinta orientación de los granos que confluyen en cada uno de ellos. Las energías de activación obtenidas en [STR84] con bicristales Sn/Ge varió entre 42 y 84 KJ/mol. Del gráfico de Arrhenius mostrado en la Fig. 1.31 se ve una variación similar de un 100% para los valores anteriores.

Esta hipótesis debió ser revisada a la luz de los resultados obtenidos en el mismo material con Zr²⁵ [IRI89]. En ese trabajo el gráfico de Arrhenius obtenido fue claramente recto siendo la energía

de activación en ese caso $Q_2 = 306 \pm 31 \text{ kJ/mol}$. En principio los distintos parámetros de difusión de los bordes deberían afectar a ambos trazadores en forma similar. Estos hechos nos obligaron a buscar otras causas para la curvatura obtenida en nuestro gráfico de Arrhenius, y una vez que los resultados de los distintos perfiles de penetración fueron cuidadosamente revisados.

La primera hipótesis revisada [PIO88] fue la de considerar adecuado considerar los valores D_β del Zr puro. Esta hipótesis estuvo fundada en los datos experimentales con que contamos en un primer momento [HER82], en los que la concentración del Nb variaba entre 0 y 5.6% peso. Cuando aparecieron más resultados en la literatura [HER88], se vio que la variación de D_β con el contenido de Nb de la aleación no podía ser despreciada. Tomando los valores de % at. Nb en la fase α para las distintas temperaturas del diagrama de equilibrio, y entrando con ellos a la Fig 1.33, se obtuvieron los resultados que están en la Fig 1.32 y la Tabla 1.4.

La Fig 1.32 muestra el nuevo gráfico de Arrhenius, y lo compara con el de Zr^{95} . La energía de activación es para ambos trazadores elevada, lo que sería coherente con la pureza comercial de la aleación. La energía de activación para Nb^{95} es algo menor que para Zr^{95} en la interfase. En la fase α la difusividad del Nb es mayor y en la fase β es menor. Los valores de ordenada al origen en el gráfico de Arrhenius son elevados para ambos trazadores, especialmente para el Zr^{95} . Si arbitrariamente no tenemos en cuenta el punto de menor temperatura en el gráfico de Arrhenius, éste resulta recto.

Otra hipótesis que queda por revisar es que la estructura bifásica fue morfológicamente estable para los recocidos de difusión realizados a las 5 temperaturas utilizadas. Esta estabilidad había sido únicamente verificada en el caso de la temperatura más alta. Las Figs. 1.37 a 1.41 muestran las micrografías de las muestras, después de los recocidos de difusión. Todas las muestras habían sido sometidas al mismo tratamiento de estabilización descrito previamente. Se desprende de las figuras, que los cambios estructurales mayores ocurrieron durante la difusión a las temperaturas más bajas, lo cual es lógico pues son las temperaturas más alejadas del tratamiento de estabilización. Cambió fundamentalmente la estructura bifásica en el interior de los granos β . Dado que las muestras donde se difundió Zr^{95} fueron sometidas al mismo tratamiento de estabilización previo, se desprende que la difusión de Nb^{95} a lo largo de las interfases es más sensible al movimiento de las mismas. Esto

es bastante plausible, por ser el Nb el componente minoritario de la aleación. El movimiento de la interfase estaría gobernado por el salto difusivo de muchos átomos de Nb a través de la interfase. Por otra parte, si observamos la Fig. 1.41 vemos que la estructura de esa muestra correspondería a una temperatura mayor. Estos hechos nos autorizarían a descartar de la curva de Arrhenius el último punto con lo cual la misma deviene recta.

En cuanto a los otros puntos, la recta por cuadrados mínimos que se obtiene considerando los tres primeros puntos es casi idéntica a la que se obtiene con los primeros cuatro. Esto, unido a que la estructura bifásica está mejor estabilizada, torna la determinación más confiable.

Por otra parte, si tenemos en cuenta las recomendaciones de Le Claire [LEC63] para borde de grano, pero válidas para interfases, la condición para usar con seguridad la solución de Fisher es que el llamado parámetro β tome valores superiores a 1, donde

$$2\beta = \frac{D_1 \delta_1}{D_\beta \sqrt{D_\beta t}} \quad (1.33)$$

Esta condición no se cumplió para ninguna de nuestras experiencias. Sin embargo, los gráficos de Arrhenius se vuelven rectos a partir de cierto valor de la penetración.

La Fig. 1.42 muestra nuestros resultados superpuestos al espectro de difusividad para sólidos y líquidos metálicos [GJO72]. Los valores de nuestros coeficientes en el rango medido son del orden de los de difusión en superficies, en tanto que la energía de activación es semejante a la de difusión en volumen. Los altos coeficientes de difusión, energías de activación y factores pre-exponenciales son una característica de la difusión en interfases, sobre todo en aleaciones comerciales. Los altos valores de factor pre-exponencial están ligados a la entropía de formación y migración de defectos. Esto implicaría un movimiento colectivo de átomos que permitirían el salto difusivo, como fue reportado por Straumal et al. en otro material.

La difusión del Ni^{63} se hizo fundamentalmente por la resolución y eficiencia de las autoradiografías que se obtienen con este trazador, por emitir rayos β^- de 67 Kev. El valor de las autoradiografías es controlar que el mecanismo rápido de difusión que esté operando es efectivamente la difusión en interfases. En ese sentido, los resultados fueron los esperados, ya que se observa en las figuras que a medida que la profundidad aumenta, los bordes de interfase se van delineando más

oscuros. Además, el grado variable de ennegrecimiento entre diferentes granos, así como la disminución de tamaño de los granos más oscuros y el aumento de tamaño de los más claros, puede hacerse como en [RUZ80.PI081], comparando el rango de las partículas β' (unos 10 μm), con el tamaño de los granos a que fluctúa entre 100 y 1000 μm .

El hecho de que la fase donde la difusividad es menor (β), muestre mayor ennegrecimiento de las autoradiografías, indica que la determinación de P , se hizo en una región donde la difusión en volumen era aún muy importante. Se debería haber llegado con el seccionamiento por lo menos hasta una profundidad en que la fase α en las autoradiografías se viera más oscura que la fase β . Por ello se debe considerar la determinación de P , de este trabajo como un resultado preliminar.

El Ni^{63} es un difusor rápido en la fase β , y más aún en la fase α . Esta diferencia entre ambas fases permitió determinar ambos coeficientes a partir de dos tramos rectos de pendiente muy diferente en el gráfico de penetración. El altísimo coeficiente de difusión del Ni en la fase α , unido a que es muy probable que se produzca segregación en las interfases por la formación de un compuesto tal como el $Zr_2(Fe,Ni)$, dado que las aleaciones comerciales tienen un importante tenor de Fe como se puede ver en la Tabla 3.3, explicaría el muy alto valor de permeabilidad que se obtuvo para el Ni.

1.4.1.5. Conclusiones

Se estudió la difusión de Nb^{95} y Ni^{63} en las interfases α/β de la aleación Zr-2.5% peso Nb. La difusión del Nb fue estudiada en el rango 702-818°C y la del Ni a 801°C con el modelo de Fisher-Bondy-Martin.

Las muestras se prepararon como policristales bifásicos por el método de nucleación y crecimiento de la fase α en el seno de la fase β , con precipitación preferencial a lo largo de los bordes de grano. Los coeficientes de difusión en interfases obtenidos con Nb^{95} , son 3 ó 4 órdenes de magnitud mayores que los coeficientes de difusión del mismo trazador en la fase β del Zr-Nb.

La curvatura que aún prevalece en el gráfico de Arrhenius se debería a las condiciones de estabilización de las muestras, previas a los recocidos de difusión. Todas las muestras habían sido estabilizadas a una temperatura que fluctuó entre 815 y 820°C; por lo tanto los recocidos de difusión

realizados a altas temperaturas, fueron en muestras estabilizadas, en tanto que en los realizados a temperaturas menores (702°C), la difusión a lo largo de las interfases se vio incrementada por el movimiento de las mismas. La difusión de Zr a lo largo de las interfases estaría menos influida por el movimiento de las interfases. La fuerza impulsora para el movimiento de los bordes de interfase es la variación de energía libre que da lugar a la transformación $\beta \rightarrow \alpha$. Esta transformación estaría gobernada por los pequeños saltos difusivos de los átomos de Nb a través de la interfase.

Con los valores actualizados de difusividad de Nb en la fase β y no teniendo en cuenta el punto de menor temperatura el gráfico de Arrhenius resultó recto. La energía de activación fue de (288 ± 30) kJ/mol y el factor pre-exponencial $(0.89 \pm 0.4) \times 10^4 \text{m}^2/\text{s}$. Los resultados obtenidos de difusión de Zr^{95} a lo largo de las mismas interfases, que dieron un gráfico de Arrhenius recto, con una energía de activación muy similar a la obtenida en este trabajo, obligaron a hacer una revisión crítica de la hipótesis hecha en el trabajo anterior. Se llegó a la conclusión de que los precipitados α tuvieron características similares de orientación respecto de ambos granos β , y ello explicaría que todos los bordes de interfase tengan las mismas características morfológicas en las micrografías.

Los altos valores de Q_i y D_{o1} , más altos aún que los correspondientes a la difusión en volumen en la fase β , se debería a la pureza comercial de la aleación.

Con Ni^{63} se hizo un estudio comparativo de micrografías y autoradiografías, tomadas a distintas profundidades en la misma muestra, confirmando que eran los bordes de interfase los que estaban actuando como corto-circuitos para la difusión. Se determinó además la difusividad del Ni en las interfases a 801°C , utilizando en este caso el modelo de Martin, que tiene en cuenta la segregación de soluto en los bordes de interfase, obteniéndose un valor mayor en 4 órdenes de magnitud que el correspondiente al Nb a una temperatura similar. La difusividad en cada fase, determinada a partir del gráfico de penetración del Ni^{63} , estuvo en buen acuerdo con los pocos valores publicados en la literatura.

Capítulo 2

Aceros Rápidos para Herramientas

2.1 Introducción

Según la norma IRAM 669, los aceros para herramientas son aceros aleados o al carbono capaces de adquirir, por medio de un tratamiento térmico, una o varias de las cualidades siguientes: alta dureza, alta resistencia al desgaste, alta resistencia al impacto mecánico, alta resistencia al choque térmico y alta resistencia a la pérdida de dureza al trabajar en caliente. Los aceros para herramientas se clasifican a la vez en aceros rápidos (que son los que nos interesan en este trabajo), aceros para trabajo en caliente y aceros para trabajo en frío. Si no se especifica otra cosa, los aceros para herramienta se entregan en estado recocido y su dureza Brinell tiene un valor máximo que se especifica en cada acero. La Tabla 2.1 muestra la composición química de algunos aceros rápidos muy usados y su dureza en el estado recocido.

Tabla 2.1. Composición química de algunos aceros rápidos para herramientas y dureza en el estado recocido [IRAM59].

Acero	C%		Mn%		Si%		Cr%		Mo%		W%		V%		Co%		Ni%		HB máx.
	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	mín.	máx.	
M2 medio C	0.78	0.88	0.15	0.40	0.20	0.45	3.75	4.50	4.50	5.50	5.50	6.75	1.75	2.20	-	-	-	-	248
M2 alto C	0.95	1.05	0.15	0.40	0.20	0.45	3.75	4.50	4.50	5.50	5.50	6.75	1.75	2.20	-	-	-	-	248
M3 clase 1	1.00	1.10	0.15	0.40	0.20	0.45	3.75	4.50	4.75	6.50	6.75	6.75	2.25	2.753	-	-	-	-	255
M3 clase 2	1.15	1.25	0.15	0.40	0.20	0.45	3.75	4.50	4.75	6.50	6.75	6.75	2.75	3.25	-	-	-	-	255
M7	0.98	1.05	0.15	0.40	0.20	0.50	3.50	4.00	8.40	9.10	1.40	2.10	1.75	2.25	-	-	-	-	255
M10 alto C	0.95	1.05	0.15	0.40	0.20	0.45	3.75	4.50	7.75	8.50	-	1.80	2.20	-	-	-	-	-	248
M35	0.78	0.84	0.15	0.40	0.20	0.45	3.75	4.50	4.50	5.50	5.50	6.50	1.80	2.20	4.75	5.25	-	-	269
T1	0.65	0.80	0.20	0.40	0.20	0.40	3.75	4.50	-	17.25	18.50	0.90	1.80	-	-	-	-	-	255

Los aceros M2, M3, M7, M10 y M35 de esta tabla se clasifican entre los aceros al Mo y el acero T1 entre los aceros al W.

3.2 Microestructura de Aceros Rápidos

La microestructura de aceros rápidos para herramientas consiste en grandes carburos primarios ($d \approx 1 - 2\mu m$) dispersos en una matriz de martensita revenida que contiene una dispersión mucho más fina de carburos secundarios precipitados durante el revenido. En general estos aceros contienen grandes cantidades de una variedad de elementos aleantes y es importante entender la función de los mismos en la microestructura a efectos de desarrollar cada vez mejores aleaciones.

A partir de trabajos previos (MUKT) se mostró que los carburos MC y M_2C se forman durante la solidificación y el recocido de ablandamiento debido al alto contenido de V, W y Mo. Además, dependiendo de la composición exacta del acero, se pueden formar también los carburos $M_{23}C_6$, M_7C_3 o M_2C . Sin embargo estos últimos carburos generalmente se disuelven durante el tratamiento de endurecimiento que consiste en un templado y uno o más revenidos. Durante el templado la austenita se transforma en martensita y se produce la disolución de los carburos menos estables. Durante

los revenidos se produce la transformación de la austenita retenida, el revenido de la martensita y la precipitación de carburos secundarios.

Debido a la dispersión extremadamente fina de los carburos secundarios en el estado de dureza máxima, se han obtenido hasta el momento muy pocas imágenes claras de microscopía electrónica de transmisión de estos precipitados bajo condiciones óptimas de revenido, y debido a ello no está aún perfectamente determinada la naturaleza de las fases responsables del pico de dureza máxima que se obtiene para determinadas condiciones de temperatura y tiempo de revenido. Sin embargo, dependiendo de la composición de la aleación, generalmente se considera que son MC o M_3C . En algunos trabajos se reportó que algunos de estos carburos eran M_3C [MUK70, KUO53, BAN66].

El tipo, la cantidad, la forma, la distribución espacial y el tamaño de los carburos determinan las propiedades del acero. La resistencia al desgaste es influida por los tipos, cantidades y formas de carburos primarios (MC , M_3C y/o M_2C). La tenacidad es determinada fundamentalmente por el estado de revenido de la matriz y la distribución espacial y en tamaño de los carburos primarios. Los carburos secundarios determinan la dureza en caliente del material. En ese sentido la dureza en caliente es mejorada por la presencia de W , Cr y Co , que impiden crecer a los carburos secundarios. El V es importante pues estabiliza los carburos MC que son los que cumplen el principal papel en la resistencia al desgaste.

La distribución espacial y el tamaño de los carburos primarios en los aceros terminados y tratados térmicamente están determinados fundamentalmente por la red de ledeburita interdendrítica (la ledeburita es el eutéctico austenita-carburo). En consecuencia influenciando el proceso de solidificación se logra uno de los objetivos en la tecnología de los aceros rápidos: obtener estructuras de solidificación más homogéneas. Esto fue llevando a la elaboración de aceros rápidos por pulvimetalurgia a partir de la década del 80. La pulvimetalurgia permite evitar los problemas que se derivan de la fuerte tendencia a la segregación en los lingotes y problemas de bandeado. La rápida solidificación que ocurre en los aceros rápidos elaborados por pulvimetalurgia produce una microestructura muy fina con una distribución homogénea de carburos e inclusiones no metálicas.

Según fue reportado por Barkalov et al. [BAR72] y luego por Fredriksson y Nica [FRE79A] la solidificación del acero M2 comienza por el crecimiento de la ferrita δ a partir del líquido y la

reacción peritética a austenita produce algunos carburos que son los que están en los centros de las dendritas de austenita. Al progresar la solidificación, el enriquecimiento del líquido en carbono y demás aleantes conduce a la formación de carburos eutécticos gruesos en las regiones interdendríticas. Esto ocurre a aproximadamente 1240°C. La morfología de esta estructura eutéctica está determinada principalmente por la composición de los aceros, e influye decisivamente en el comportamiento de la futura herramienta. Al final de la reacción eutéctica se consumió todo el líquido y las reacciones subsiguientes son las transformaciones sólido-sólido descritas más adelante.

Fredriksson y Nica estudiaron la influencia del V, Si y C sobre la reacción eutéctica que da lugar a los carburos en aceros grado M2 de distinta composición solidificados unidireccionalmente. La reacción eutéctica fue compleja y dió lugar a dos o tres de los carburos MC , M_2C , y M_6C . Dependiendo de la composición de la aleación y la velocidad de enfriamiento, la secuencia de precipitación fue diferente. En general el proceso de solidificación comenzó con la precipitación primaria de ferrita δ . La reacción siguió con una transformación peritética que dió lugar a la austenita. Si la ferrita no había transformado completamente a austenita en la reacción peritética comenzaba una reacción δ eutectoide donde la ferrita δ transformaba a austenita más carburo. En la reacción eutectoide se formaban dos fases ricas en carbono a partir de una fase pobre en carbono. En ese caso el carbono debió provenir de otra fase y por lo tanto lo atribuyeron al líquido. Diversos tipos de carburos precipitaron en la reacción eutéctica, normalmente en una secuencia. La secuencia dependió de la solubilidad de los distintos elementos en diferentes carburos y se explicó a partir de la segregación durante la reacción eutéctica. Los elementos V, Mo, W y Cr se incorporaron en los carburos MC , M_2C y M_6C , ninguno de los cuales es un carburo típico de Cr, y el contenido en Cr en los tres tipos de carburo era similarmente bajo, por lo que los autores supusieron que el Cr no influía en la secuencia de precipitación. Los contenidos tanto de Mo y V como W fueron mayores en el carburo M_2C que en el M_6C , sin embargo comprobaron que el Mo y el V estabilizaban el M_2C frente al M_6C , en tanto que el W actuaba a la inversa. Esto se explica pues en el diagrama Fe-W-C el M_6C es una fase estable en tanto que M_2C es una fase metaestable. Al V le pudieron atribuir claramente el rol de estabilizar la fase MC . El agregado de C estabilizaba el carburo M_2C frente al M_6C . El Si actuaba en sentido inverso, lo cual puede parecer contradictorio si se recuerda que el Si aumenta

la actividad de C en Fe fundido. Los autores lo explicaron por el rol del Si como estabilizador de la ferrita, y por lo tanto disminuía la segregación de V y Mo hacia el líquido remanente, lo que a la vez favorecía que se formara M_5C , ya que el V y el Mo estabilizan el M_2C .

Se desprende del trabajo de Fredriksson y Nica que un bajo contenido de C así como un bajo contenido de V o un alto contenido de Si favorece la formación de carburos eutécticos M_5C . Un alto contenido de C y un alto contenido de V favorece la precipitación de MC y M_2C . El W cumple un importante papel en la estabilidad del carburo M_5C y el Mo y V en la estabilidad del M_2C .

Ghomashchi y Sellars [GHO84] investigaron con técnicas de microscopía óptica y electrónica la microestructura de aceros M2 solidificados en moldes de arena y metálicos en la condición "as cast" y luego de tratamientos térmicos de alta temperatura. La solidificación del acero grado M2 introduce un arreglo complejo de carburos, que si bien es bastante similar para distintas velocidades de enfriamiento, difiere en que a mayores velocidades se obtienen estructuras más finas. Los carburos obtenidos fueron M_5C , MC y M_2C y no tuvieron evidencia del carburo $M_{23}C_6$ reportado por otros autores. Los carburos MC aparecían en general más oscuros en las metalografías, por ser más susceptibles a la acción de los agentes de ataque. Hallaron carburos gruesos ($> 1\mu m$) que eran M_5C o M_2C tanto en el centro de las dendritas como formando estructuras eutécticas interdendríticas y carburos pequeños, ($\approx 0.1\mu m$) que eran M_2C o MC , distribuidos a través del material, con precipitación preferencial en ciertos sitios que formaban una red. Los cambios observados en los tratamientos térmicos fueron más rápidos en el material que había sido solidificado en moldes metálicos, que tenía estructura de solidificación más fina, pero cualitativamente no había diferencias. Se observó un aumento sustancial de carburos MC y una disminución de M_2C , hasta la desaparición total de este carburo luego de recocer 30 minutos a $1200^\circ C$. Se produjo también una esferoidización de los carburos grandes eutécticos y centrales M_5C y una considerable disolución de los carburos pequeños. Este proceso de engrosamiento, disolución y esferoidización, resultó en la desaparición de la estructura eutéctica, y el crecimiento de carburos a lo largo de los antiguos bordes dendríticos, o sea los antiguos bordes de austenita. La mayoría de los carburos pequeños se disolvieron, pero algunos crecieron preferencialmente.

Loria [LOR84] estudió la formación de carburos durante la solidificación rápida de un acero

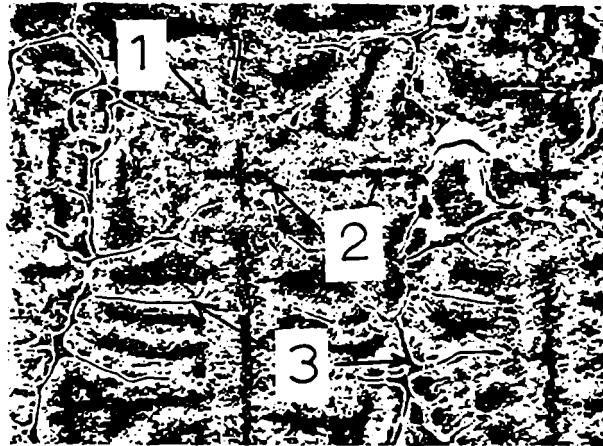


Figura 2.1: Acero M2 solidificado unidireccionalmente [BAR72]. Constituyentes metalográficos: 1) martensita, 2) eutectoide δ c) 3) eutéctico interdendrítico. Metalografía óptica 100X.

rápido grado M7. Como se desprende de la Tabla 2.1 dicho acero se diferencia del M2 en el mucho más alto contenido de Mo y mucho más bajo contenido de W. Halló que la solidificación rápida daba lugar, durante el laminado en caliente posterior, a una distribución más fina de carburos. Durante el laminado, los carburos formados por solidificación eutéctica se dispersaron por deformación plástica y el éxito de la operación dependió de su tamaño inicial. El tamaño máximo de los carburos resultó ser una medida sensible y precisa de las condiciones de solidificación del lingote. Luego de la solidificación, halló que los carburos primarios estaban precipitados en dos formas diferentes como una red alrededor de los granos austeníticos, que a la vez transformaron en martensita y carburos secundarios durante el enfriamiento. Los carburos M_2C aparecían en forma de placas formando en general una red eutéctica y eran más claros en las metalografías SEM, en tanto que los carburos MC aparecían en el centro, eran globulares y más oscuros, y eran la fase minoritaria. La identificación de los carburos fue hecha a partir de los espectros obtenidos por EDAX. La microestructura de las muestras laminadas en caliente consistió en una distribución uniforme de grandes carburos grises $MC(\phi = 2 - 3\mu m)$, junto con una distribución uniforme de carburos blancos más pequeños que el autor no distinguió entre M_2C y M_6C .

Las Figs. 2.1 y 2.2 muestran estructuras de solidificación típicas en aceros rápidos.

El primer trabajo donde se investigó en forma sistemática la naturaleza de las reacciones de

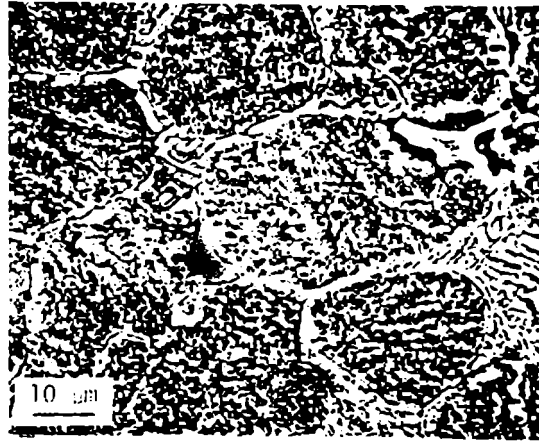


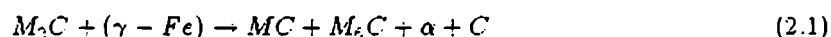
Figura 2.2: Carburos eutécticos en un acero M7 "as cast" [LOR84]. Micrografía SEM

precipitación durante el templeado y revenido de aceros al W o al Mo fue el de Kuo [Kuo53] quien reportó la formación de los diversos carburos isomorfos en los dos tipos de aceros. Sin embargo el tema se sigue investigando pues un leve cambio en la composición o en las condiciones del tratamiento térmico puede dar lugar a estructuras diferentes. Podemos citar como ejemplo el trabajo de Sarma [SAR84], quien reporta la formación durante el revenido de un acero al tungsteno, de un carburo ortorrómbico M_4C_6 de celda unidad 12 veces superior a la de la cementita, y que previamente sólo se había encontrado en los aceros al Mo, con fórmula Fe_2MoC . La causa de que este carburo no fuera encontrado anteriormente es que los aceros previamente estudiados tenían una relación W/C ligeramente diferente.

Fredriksson, Hillert y Nica [FRE79B] estudiaron en forma exhaustiva la descomposición del carburo M_5C en un acero M2 de composición (0.69%C, 0.23%Si, 0.22%Mn, 4.09%Cr, 5.68%Mo, 1.90%V, 6.18%W, 0.030%P, 0.010%S, 0.07%N).

Estudios previos fueron realizados por Horn [HOR72], Habeling et al. [HAB72] y Brandis et al. [BRA71]. En dicho acero se forman diferentes tipos de carburos durante la solidificación, y, como dijimos previamente, pequeñas variaciones en la composición o en la velocidad de enfriamiento pueden cambiar la reacción. En algunos casos se forma los carburos MC y M_4C_3 y en otros casos el carburo M_2C . Sin embargo, este último carburo es metaestable a altas temperaturas, y normalmente se descompone en MC y M_5C durante los tratamientos de laminado y recocido posteriores a

la solidificación. Este proceso de descomposición es favorable desde el punto de vista del comportamiento posterior del acero, ya que se produce una distribución de carburos más finamente dispersa. Los autores estudiaron el proceso de descomposición a temperaturas variando entre 900 y 1200°C en muestras solidificadas unidireccionalmente. Por sucesivas observaciones de microscopía SEM y STEM, determinaron la velocidad del proceso y construyeron una curva TTT (temperatura, tiempo, transformación), a partir de la cual obtuvieron una energía de activación que resultó similar a la de la difusión de solutos sustitucionales en aleaciones base Fe. A partir del estudio de la morfología de los productos de descomposición obtuvieron que el proceso podría describirse con una fórmula de reacción



La estructura eutéctica de las láminas de M_2C se descompone por la formación de partículas de M_5C en los bordes M_2C/γ , en una reacción de aspecto peritectoide. En el interior de los carburos M_2C se forman al mismo tiempo los carburos MC . El C liberado en la reacción ingresa en la matriz austenítica, en tanto que la fase α está en forma de pequeñas zonas dentro del M_2C previo. La Fig. 2.3 muestra un esquema de estas estructuras.

Estudiaron la composición de las diferentes fases por medio de microanálisis dispersivo en energía y determinaron la composición de los carburos MC , M_5C y M_2C a 1100°C en función del tiempo de recocido. La Tabla 2.2 da la composición de las fases luego de 4 minutos de recocido.

Tabla 2.2. Composición de las fases (% mol), luego de 4 min. a 1100°C [FRE79B].

Fase	Cr	Mo	W	V	Fe
M_2C	12.3	5.7	23.3	21.1	7.3
MC	3.4	10.9	9.8	71.0	4.9
M_5C	6.6	20.3	16.3	5.7	50.6
γ	4.5	2.0	1.3	1.4	90.8

La variación de composición fue estudiada en sucesivos recocidos de 8, 16, 32, 64, 128 y 256 minutos. Se observó que en el carburo M_2C los contenidos de Mo, W y V decrecían levemente con el tiempo en tanto que los contenidos de Fe, W y Cr aumentaban sustancialmente. En el carburo MC hay un gradual aumento de V con el tiempo y una gradual disminución de W y Mo en tanto que

los contenidos de Fe y Cr se mantienen casi constantes. Los cambios en la composición del carburo M_2C son menos drásticos que en el carburo MC . En este carburo los contenidos de Mo, W, y Fe aumentan levemente en tanto que los de Cr y V disminuyen levemente. Los autores estudian luego la reacción en relación al diagrama de equilibrio Fe-W-C.

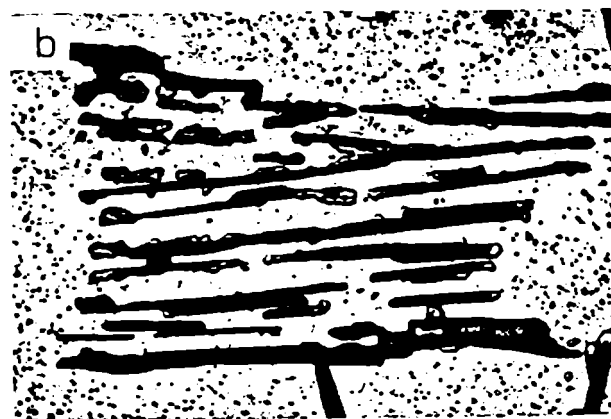




Figura 2.3: Gris: M_2C ; blanco: M_6C ; negro: MC ; a) Comienzo de la descomposición de M_2C , 128 min. a $1000^\circ C$. b) Transformación peritectoide de M_2C a M_6C y MC . 256 min. a $1000^\circ C$. c) 50% de M_2C se ha transformado. 32 min. a $1100^\circ C$. d) 95% de M_2C se ha transformado. 256 min. a $1100^\circ C$. [FRED79B]

Como es prácticamente imposible describir el estado de equilibrio con un diagrama de fases en un sistema tan complejo como un acero rápido, muchos autores muestran los aspectos esenciales de un acero rápido considerando los sistemas Fe-W-C [RIV85A, HOL81] o Fe-Mo-C [WAD86, RIV85B]; la Fig. 2.4 muestra un corte isotérmico del diagrama Fe-W-C. El Fe-W-C es más conveniente pues contiene a MC y M_2C como fases estables en tanto que la fase M_3C es metaestable. Suponiendo que todos los elementos estabilizadores pueden sustituirse por la misma fracción molar de W, se puede comparar un acero normal $M2$ con un acero con 20% W y 0.8% C. A 1000°C estamos dentro del triángulo $\gamma + MC + M_2C$. Lógicamente este estado se obtiene luego de recocidos prolongados, y suele aparecer la fase M_2C metaestable.

Quedó establecido de distintos trabajos [KUI53, IRA65, LEV71, DVO72, HOR73, PAC81] que el endurecimiento secundario de los aceros rápidos que se logra a partir de sucesivos revenidos es un mecanismo de precipitación de carburos, llamados por ello carburos de endurecimiento secundario o carburos secundarios. Luego de ser tratados térmicamente a fin de lograr el pico máximo de dureza secundaria los aceros rápidos consisten principalmente de carburos primarios no disueltos en una matriz de martensita revenida. La estructura y composición de los carburos primarios, que son relativamente grandes ($\approx 1\mu m$) se puede determinar con gran exactitud y sin excesivas dificultades usando por ejemplo difracción de rayos X o microsonda electrónica. Es mucho más difícil estudiar los carburos muy pequeños revenidos en la martensita. La microscopía electrónica de transmisión de láminas delgadas o de réplicas de extracción ha sido realizada por diversos autores para investigar la microestructura de la martensita revenida [VER88]. Sin embargo es mucho más difícil extraer los precipitados muy pequeños que se producen en el pico de dureza secundaria, y además, la microscopía de láminas delgadas se ve dificultada por el gran contraste debido a la deformación, el tamaño pequeño de las láminas de martensita, y la naturaleza ferro magnética de las muestras. Además la alta densidad de precipitados ($\approx 10^{17} cm^{-3}$) produce superposición de imágenes. Sin embargo aún antes de los logros experimentales más recientes, era generalmente aceptado que los precipitados MC parcialmente coherentes eran los principales responsables del endurecimiento secundario, al mismo tiempo que los diversos autores postulaban que también debían existir los carburos M_2C , M_3C , o ambos.

Andrén [AND81] utilizó técnicas de sonda atómica de campo iónico para estudiar la microestructura de la martensita revenida. La sonda atómica, con su gran resolución espacial, tanto lateral como en profundidad, y su sensibilidad uniforme respecto del número atómico de los elementos, resulta ideal para este tipo de estudios. El acero estudiado fue el ASP 60, que es un acero rápido comercial producido por pulvimetalurgia, mediante presión isostática en caliente. La composición del acero, en % en peso es

(2.26C, 0.41Si, 6.4V, 4.2Cr, 0.30Mn, 10.3Co, 7.0 Mo, 6.7W)

El autor encontró precipitados en forma de placa de 1-2 nm de espesor y 20nm de diámetro en la martensita fuertemente maclada. Muchos de estos precipitados parecían estar en los bordes de macla aunque algunos también estaban en el centro de las maclas. Mediante el análisis químico de uno de esos precipitados determinó que eran MC , con contenidos considerables de Mo, Cr y algo de W además del V. Además de los precipitados en forma de placa, encontró otros más pequeños, de forma más irregular, de unas pocas capas atómicas de espesor, y unos 5 nm de dimensión máxima, y con cierta tendencia a estar orientados respecto de la matriz. El autor no pudo dilucidar, debido al pequeño tamaño, si eran M_3C o M_2C . El tamaño pequeño y la gran densidad numérica de estos precipitados fue un resultado inesperado y muy importante, pues probablemente la dispersión tan fina de los mismos haga que sean los principales contribuyentes al pico de dureza secundaria. En un trabajo posterior, el mismo autor, junto con otros [STI84], hicieron un trabajo más completo con microscopía electrónica de transmisión de los mismos aceros, en el cual ratificaron sustancialmente los resultados anteriores.

Ustinovshchikov [UST84] estudió el mecanismo de endurecimiento secundario en aleaciones Fe-Mo-C y Fe-V-C de alta pureza. Determinó la estructura y morfología de los carburos Mo_2C y VC precipitados en revenidos a 550°C con técnicas de difracción de electrones, microscopía electrónica, microscopía de campo iónico, mediciones de la celda de la matriz de Fe α por rayos X y espectroscopia Mössbauer. Estableció que en la primera etapa del revenido, cuando se produce un agudo descenso en la dureza, ocurre la formación de partículas de cementita y la formación de "clusters" de tomos de elementos aleantes, estos últimos principalmente en las dislocaciones y los bordes de grano. La

cementita precipitó con la relación de orientación encontrada por Bagaryatski [BAG50]:

$$(001)_c \parallel (211)_\alpha \quad (2.2)$$

$$[100]_c \parallel [011]_\alpha \text{ y } [010]_c \parallel [111]_\alpha$$

La precipitación de la cementita causa la disminución del parámetro de red del α -Fe. Al mismo tiempo que mediante las mediciones de espectroscopía Mössbauer se aprecia un considerable aumento de los átomos de Fe que no tienen por vecinos átomos distintos al Fe. Durante el periodo de aumento de dureza, las partículas de cementita se disuelven y cambia el contenido, forma y localización de los elementos aleantes. Los clusters de elementos de aleación son zonas mezcladas de átomos M y C, en forma de discos, los que están localizados en planos $\{100\}_\alpha$. En todas las aleaciones estudiadas observó carburos especiales de estructura fcc en el estado de dureza máxima. Tanto el carburo Mo_2C y como el VC se formaron con la estructura fcc independientemente de que ésta fuera la estructura de equilibrio del VC únicamente. La relación de orientación precipitado-ferrita fue la propuesta por Baker y Nutting [BAK59] para estructuras bcc y fcc:

$$(100)_\alpha \parallel (100)_c ; [011]_\alpha \parallel [001]_c \quad (2.3)$$

El desajuste para tal relación de orientación alcanza a 3% entre $[010]_\alpha$ y $[011]_c$ y 31% entre $[100]_\alpha$ y $[100]_c$. Esto explica la ocurrencia de precipitados en la forma de discos en los planos $\{100\}_\alpha$. La coherencia de los precipitados con la matriz hace disminuir la energía superficial. La gran diferencia entre los volúmenes específicos de la fase precipitada fcc (≈ 17.73) y la matriz bcc (≈ 11.83) causa distorsiones elásticas en las redes de la matriz y el precipitado. Luego de un tratamiento de envejecimiento los carburos Mo_2C pasan a la estructura de equilibrio hcp y la morfología pasa a ser acicular.

Wang Rong y G.L.Dunlop [WAN84] estudiaron en forma muy detallada la cristalografía de la precipitación de carburos en un acero rápido obtenido por pulvimetalurgia ASP 23, cuya composición en % en peso fue (1.30C, 0.62Si, 0.28Mn, 4.0Cr, 4.3Mo, 6.3W, 0.41Co, 3.1V).

La técnica fue microscopía electrónica de transmisión y prestaron atención principalmente a las relaciones de orientación entre precipitado y matriz ferrítica. Vieron que durante el tratamiento

de endurecido previo al revenido la cementita precipitó en los bordes austeníticos previos y en los bordes de macla dentro de las placas de martensita. La cementita está orientada respecto a una de las placas adyacentes de ferrita de acuerdo a la relación de Bagaryatski descrita antes. Durante el revenido a 560°C la cementita se engrosa y probablemente se disuelve y aparecen dispersiones finas de precipitados MC y M_2C dentro de las placas de martensita. Los precipitados fueron fácilmente observables recién después de 24 hs a 560°C o bien después de 3 revenidos a la misma temperatura durante 1 hora. Las observaciones respecto del tamaño y ubicación de los precipitados fue similar a la de los autores anteriores.

Los MC obedecen la relación de orientación de Baker y Nutting, mientras que los M_2C obedecen la relación de Pitsch-Schrader [PIT58]:

$$(0001)_\gamma \parallel (011)_\alpha; (1100)_\gamma \parallel (011)_\alpha; (1120)_\gamma \parallel (100)_\alpha; [1120]_\gamma \parallel [100]_\alpha \quad (2.4)$$

Los precipitados son en este caso en forma de aguja cuyo eje es paralelo a las direcciones $\langle 100 \rangle_\alpha$. Hubo una nueva orientación descubierta por los autores:

$$(0001)_\gamma \parallel (021)_\alpha; (1120)_\gamma \parallel (100)_\alpha; (1100)_\gamma \parallel (012)_\alpha \quad (2.5)$$

Explican la coexistencia de ambas relaciones de orientación para los carburos M_2C precipitados en ferrita en términos del modelo de red de sitios casi coincidentes desarrollado por Balluffi [BAL82], como una variación del modelo de Bollmann [BOL70] de red de sitios coincidentes. (Ver sección 1.4). La Fig. 2.5 muestra una réplica de extracción de carbono de un acero M15 revenido 2 hs a 600°C mostrando la precipitación de carburos secundarios M_2C en forma de aguja y carburos $M_{23}C_6$.

2.3 Aceros Rápidos con Nb

Como hemos visto en las secciones anteriores los aceros rápidos para herramientas son aleaciones complejas que contienen 5 o 6 elementos de aleación y en cantidades tales que llegan a más del 30 % de la composición total. Cambiar la composición de estas aleaciones ya probadas, y que satisfacen las necesidades para las que fueron creadas es todo un desafío. Es por ello que en gran medida los sucesivos cambios que han ido ocurriendo, fueron en gran parte motivados por el valor económico

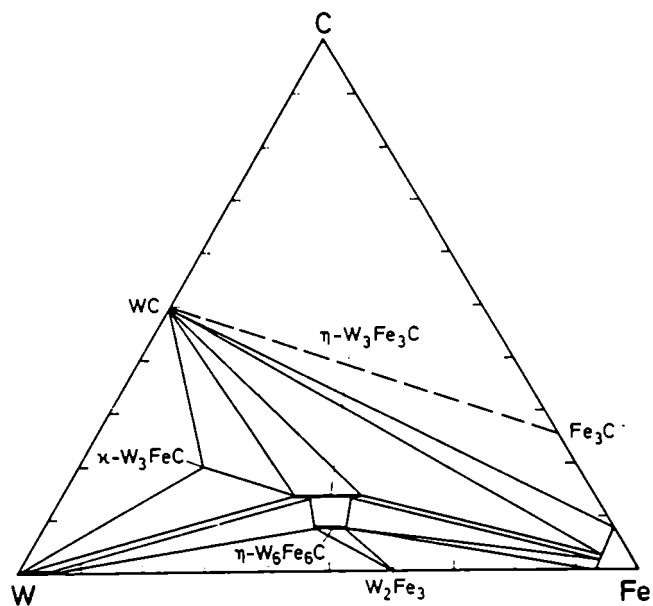


Figura 2.4: Diagrama de equilibrio Fe-W-C. Corte a 1250°C. [HOL81]

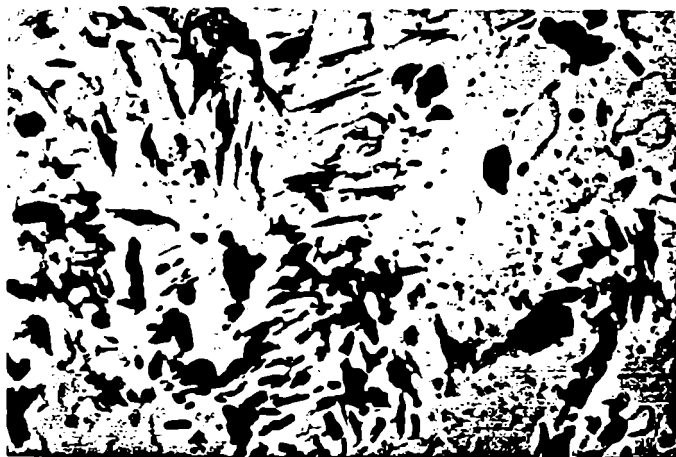


Figura 2.5: Extracción de carburos de un acero rápido revenido. $M \sim 50000 \times$ [ELR86]

o estratégico que fueron adquiriendo los elementos aleantes, siguiendo las distintas contingencias políticas mundiales. Fue así que el acero M2, que satisface en la actualidad el 50% de la demanda mundial de aceros para herramientas, se desarrolló a partir de la segunda guerra mundial, pues se hizo imperioso crear un acero con comportamiento similar al T1 pero con un tenor mucho más bajo de tungsteno, el que fue reemplazado en parte por el molibdeno.

En la actualidad, y desde unos 15 años atrás, en distintos laboratorios dispersos por el mundo, se tratan de desarrollar aleaciones que sean a la vez mejores y más económicas que el acero M2, reemplazando total o parcialmente al vanadio, al tungsteno o al molibdeno por niobio. Si bien la capacidad del Nb para formar carburos estables era conocida desde hace mucho tiempo, el interés en el mismo aumentó cuando se descubrieron importantes yacimientos de mineral "pyrochlore" rico en Nb en Brasil y Canadá y se desarrolló un método económico de extracción del metal a partir del mismo.

Keown, Kudielka y Heisterkamp [KEO80] estudiaron la microestructura y propiedades mecánicas de una serie de aceros rápidos experimentales basados en la composición del acero M2, donde el 2 % de contenido de V fue reemplazado total o parcialmente por Nb en cantidades hasta el 3%. Encontraron que los aceros con Nb tenían mejores propiedades de corte, atribuibles a una alta fracción en volumen de carburos ricos en Nb. El análisis con rayos X probó que el NbC reemplaza al VC como fase MC, y que el Nb cambia la composición química de los carburos M_6C y/o $M_{23}C_6$, aunque no cambian el tamaño y la distribución de los carburos. Observaron en los aceros estudiados el fenómeno de endurecimiento secundario en muestras revenidas y el aumento en la temperatura de fusión, lo que permitiría mayores temperaturas en el tratamiento de endurecimiento. En realidad son necesarias mayores temperaturas de templado y menores temperaturas de revenido cuando el V es totalmente reemplazado por Nb.

Heisterkamp y Keown [HEI80] sustituyeron el Mo el W o el V por Nb con composiciones variando entre 1 y 4% de Nb. Hallaron que el Nb entra en forma completa en los grandes carburos MC no disueltos, y no queda Nb disponible en la matriz para operar en el endurecimiento secundario. Ello no impide que los aceros presenten endurecimiento secundario debido a la precipitación de carburos de los otros elementos aleantes. Desde el punto de vista de las propiedades mecánicas encontraron que

es posible la optimización de los contenidos de aleantes de tal modo de lograr las mismas propiedades con menor costo.

Para aumentar la fracción en volumen de los grandes carburos estables, es conveniente lograr fases con alta relación M/C (M: metal : C: carbono), para aprovechar al máximo el C disponible. Además es conveniente que dichas fases tengan baja solubilidad en la austenita. En ese sentido el carburo M_6C cumple bien con la primera condición y el carburo MC cumple bien con la segunda. El agregado de Nb es benéfico pues los carburos NbC siguen siendo poco solubles en la austenita, y por ser el peso atómico del Nb superior al del V, aumenta la relación M/C. La presencia del Nb incide así en aumentar la fracción en volumen de carburos para una dada cantidad de carbono.

Con un nivel de C de 0.85% propio del acero M2, el agregado de Nb se ve limitado hasta un 4% pues de lo contrario si se supera ese valor resulta en la formación de ferrita. Por cálculos estequiométricos se ve que 4% de Nb se combina con 0.36% de C para formar el carburo Nb_4C_3 y 0.51% de C si ocurre la fase NbC . De este modo queda disponible aproximadamente la mitad del contenido de carbono del acero como para formar los otros carburos estables M_5C y M_2C y también suficiente carbono disponible para la precipitación de carburos secundarios durante el revenido.

Cescon et al. [CES83] estudiaron la influencia del Nb como elemento de aleación en aceros para herramientas, sobre la dureza, tenacidad, estabilidad dimensional, resistencia al ablandamiento por trabajo en caliente y resistencia al desgaste. Trabajaron con aceros de distinta composición y, dentro de las dificultades de encontrar una composición óptima, pues la mejora en una propiedad conlleva muchas veces el empeoramiento de otra, concluyeron que el Nb era una alternativa viable para reemplazar a los formadores de carburos tradicionales en los aceros rápidos.

El trabajo de Riedl, Karagöz, Fischmeister y Jeglitsch [RIE87] es de importancia capital en el tema de desarrollo de nuevos aceros rápidos. Describe un programa de investigación de la Escuela Austríaca de Minas de Leoben realizado desde 1981 en cooperación con el Instituto Max Planck de Stuttgart en el cual el objetivo fundamental fue precisamente el diseño de nuevas aleaciones para aceros ledeburíticos para herramientas. Entre los resultados tuvo gran importancia el desarrollo de grados aleados con Nb.

Haciendo estudios de solidificación controlada con una técnica de gradiente térmico lograron

clarificar la influencia de diversos elementos aleantes sobre la microestructura "as cast" de aceros para herramientas. Usaron técnicas de metalografía cuantitativa de alta precisión con el SEM, combinadas con análisis con EDAX y también STEM - EDAX de la composición química de las fases carburos y matriz lo que les permitió llegar a un modelo cuantitativo para el comportamiento de aceros rápidos para herramientas de corte, en los cuales las contribuciones de los carburos y la matriz se combinan usando factores de peso determinados empíricamente. Un rol importante lo juega la saturación de la matriz con V y otros formadores de carburos esenciales para el endurecimiento secundario. Esta saturación se relaciona con el modo en el cual estos formadores de carburos están presentes en la estructura revenida, lo cual está decisivamente influido por el camino de solidificación (vía M_6C o vía M_2C) de la aleación. Sobre la base de estos conceptos desarrollaron grados de acero que contienen Nb, los cuales son económicos y tienen un comportamiento comparable al de los aceros rápidos comerciales y presentaron además perspectivas de desarrollo de aceros económicos "super" rápidos con Nb como elemento aleante.

2.4 Análisis de Carburos Estables en Aceros Tipo M2 que Contienen Nb

Hemos visto que los carburos son componentes microestructurales esenciales en los aceros para herramientas de alta velocidad pues contribuyen en gran medida a la dureza, tenacidad y resistencia al desgaste de estos materiales. La disolución de carburos primarios durante el austenizado, aumenta considerablemente la dureza en la condición de acero templado y promueve además la precipitación adicional de carburos secundarios durante el revenido subsiguiente. El conocimiento de las propiedades de los carburos estables, tales como fracción porcentual en volumen, distribución, tamaño medio, composición química y cristalinidad, así como el modo en que dependen del tratamiento termomecánico a que ha sido sometido el acero y su composición química, es muy importante para el diseño del material. En nuestro trabajo se estudió la microestructura, la microdureza y la composición química de los carburos primarios en tres aceros de tipo M2 [PIO57].

2.4.1 Procedimiento Experimental

La Tabla 2.3. muestra la composición de los aceros estudiados

Tabla 2.3. Composición (% peso) de aceros comparados con el M2.

Acero	W	Mo	Cr	V	Nb	C
I	0.0	4.5	4.5	2.0	2.0	1.45
II	9.0	0.0	4.5	2.0	2.0	0.95
III	3.0	3.0	4.5	2.0	2.0	0.95
M2	6.6	5.2	4.1	1.9	0.0	0.83

Las muestras, inicialmente en el estado blando, fueron sometidas a tratamiento de templado ($T = 1050 \pm 5^\circ C; t = 60min$), revenido ($T = 544 \pm 3^\circ C; t = 65min$), y doble revenido ($T = 537 \pm 3^\circ C; t = 60min$). Los recocidos y enfriamientos subsiguientes, que fueron fuera del horno, se realizaron en condiciones de vacío dinámico de difusora.

Las muestras fueron estudiadas con un microscopio electrónico de barrido, equipado con un analizador dispersivo en energía (EDAX) (Philips PSM 500). Se midió la microdureza Vickers en los distintos estados con un pequeño escleroscopio DURIMET Leitz, con la pesa de 300 g. El error de las determinaciones estuvo dentro del 3%.

La composición química de los carburos fue estudiada en las muestras templadas mediante réplicas de extracción de carbono aplicando técnicas de microanálisis de láminas delgadas. Con nuestro equipo no fue posible determinar el contenido de carbono. La composición metálica ($c(i)$) fue calculada de modo que $\sum c(i) = 100$. Los carburos en cada réplica fueron elegidos al azar, y se midieron en total 241 carburos.

La identificación de los diferentes carburos se hizo sobre la base de la composición metálica, y por comparación con los carburos típicos del acero M2. Debido a que la composición química de los distintos aceros es diferente no se pudieron comparar directamente los $c(i)$ sino que hubo que comparar combinaciones lineales de los mismos.

2.4.2 Descripción de Algunas Técnicas Experimentales

2.4.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido [IPO33] consiste en los siguientes módulos:

- Columna óptico-electrónica, generadora de un haz de electrones finamente colimados que inciden sobre la superficie de la muestra.
- Sistema de deflexión doble del haz electrónico.
- Sistema de detección de señales originadas en la superficie de la muestra.
- Sistema electrónico de deflexión de estas señales.
- Sistema de visualización de imágenes: tubo de rayos catódicos.

Una región de la superficie de la muestra es explorada mediante un barrido horizontal y otro vertical del haz de electrones. Este barrido se logra mediante las bobinas del sistema de deflexión a las que se aplica una determinada señal, la que es aplicada simultáneamente al haz del tubo de rayos catódicos. Esto da lugar a una correspondencia punto a punto entre la superficie de la muestra barrida por el haz de electrones y la pantalla fluorescente del tubo. La Fig. 2.6 muestra un esquema de microscopio electrónico de barrido.

Un punto de la superficie de la muestra alcanzado por el haz de electrones da origen a distintas señales, que pueden ser detectadas independientemente y convertidas en un pulso eléctrico y luego convenientemente amplificadas por un sistema electrónico. Una de estas señales es elegida para modular la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos y este hecho define el modo de operación del microscopio electrónico de barrido.

La Fig. 2.7 muestra el esquema de un detector de electrones secundarios. Los electrones son acelerados por la grilla hacia el cristal centelleador. Se origina así un pulso luminoso que pasa por una guía de luz hacia el fotomultiplicador. La cascada de fotones resultante es convertida en un pulso eléctrico por el detector final, y este pulso es amplificado por el sistema electrónico. El mismo

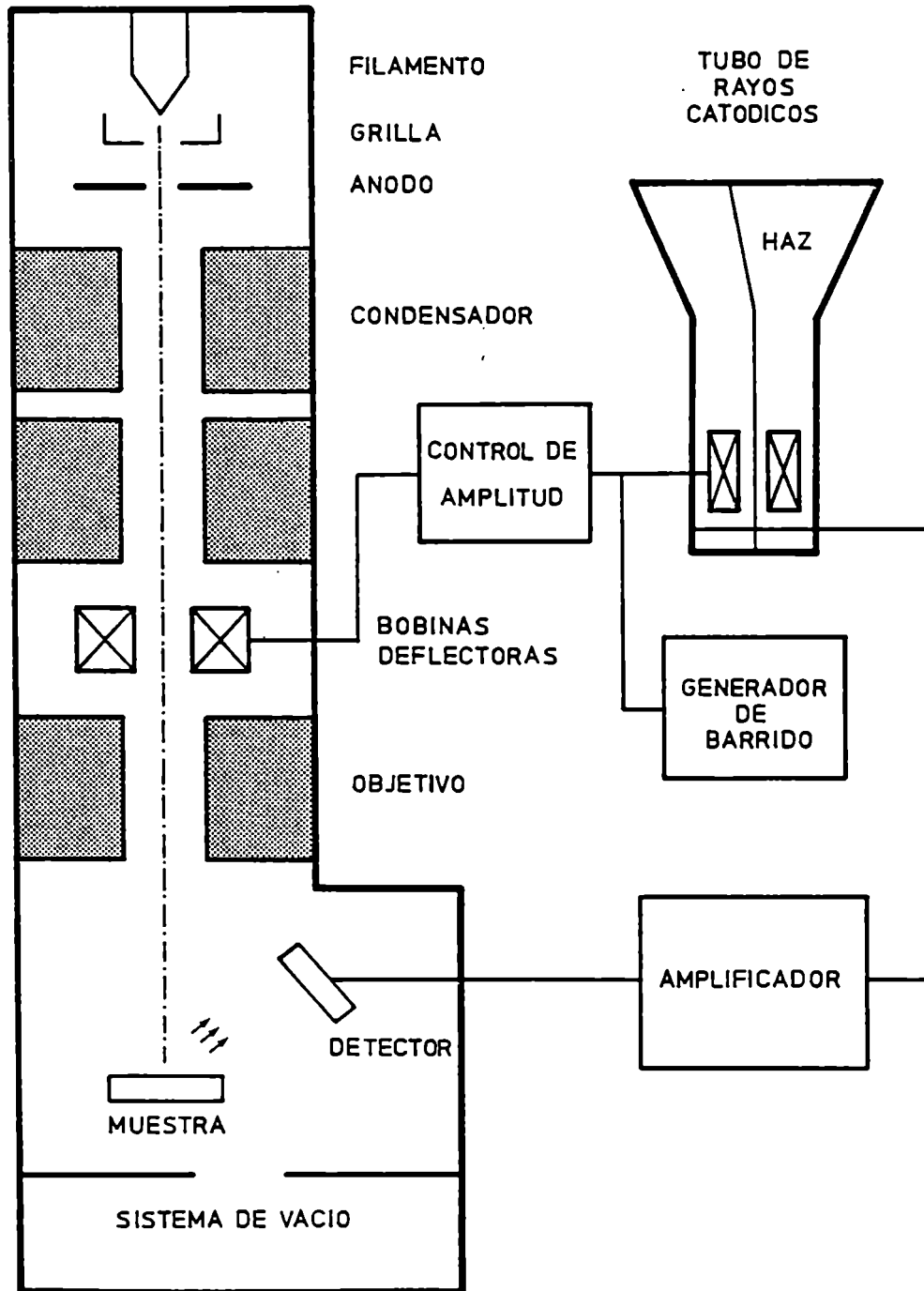


Figura 2.6: Esquema de microscopio electrónico de barrido.

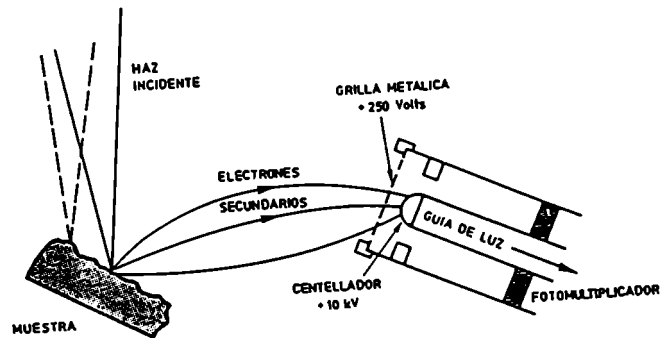


Figura 2.7: Esquema de un detector de electrones secundarios.

sistema detecta electrones retrodifundidos cuando la grilla es colocada a un potencial nulo o bien algo negativo, como para que sólo los electrones de alta energía puedan llegar al detector.

La Fig. 2.8 muestra el esquema de un detector de Si(Li) para la detección de rayos X característicos. El pulso resultante es proporcional a la energía del fotón X incidente, pues el número de electrones que pasan a la banda de conducción es $N = E(eV)/3.8$.

El modo de operación más utilizado es el llamado emisor, en el que la señal que se detecta es la emisión de electrones secundarios.

La imagen dada por el tubo de rayos catódicos muestra como zonas más brillantes aquéllas de alta emisión de electrones secundarios. Las variaciones de intensidad sobre la pantalla dan la sensación de relieve, elevaciones y depresiones, que guardan una correspondencia muy buena con la topografía de la muestra. Las imágenes se asemejan a las que se obtendrían con un microscopio metalográfico con iluminación lateral.

Otro modo de operación, que por otra parte también utilizamos en nuestro trabajo, es la detección de la radiación X característica correspondiente a los elementos químicos constituyentes de la muestra.

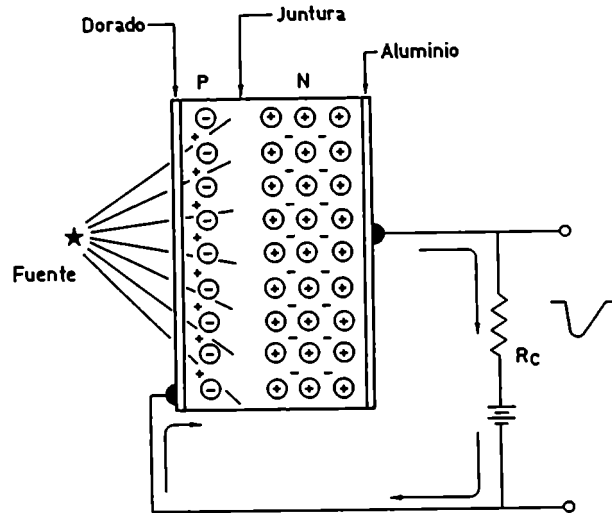


Figura 2.8: Esquema de un detector de rayos X característicos.

Otras señales posibles de ser detectadas, todas producto de la interacción del haz de electrones de alta energía ($\approx 25\text{kV}$) con el material de la muestra son, además de los ya citados electrones secundarios y rayos X característicos, la cátodo luminiscencia, los electrones retrodifundidos y los electrones Auger.

La resolución en el modo emisor es de unos 100 \AA . El rango de aumentos posibles es $12X$ a $80000X$ y es fácil pasar de uno a otro.

La resolución está relacionada directamente con las dimensiones de la zona excitada por el haz primario. Los distintos procesos de interacción del haz con los átomos de la muestra hacen que los electrones primarios se dispersen en un volumen que tiene la forma de una gota (Fig. 2.9). Los electrones secundarios son de energías que varían entre 10 y 50 eV . Por ello se recombinan con los átomos de la muestra al atravesar distancias del orden de 200 \AA . Sólo la zona muy próxima a la superficie de la muestra contribuye al haz de electrones secundarios que puede llegar al detector. Por ello la imagen de electrones secundarios es la de mayor resolución. Las dimensiones transversales de la "gota" son del orden del diámetro del haz incidente, por lo que la resolución máxima es de unos 100 \AA para energías del haz superiores a los 20 kV .

Los electrones retrodifundidos provienen del total del volumen de excitación dada su alta energía, con lo que la resolución máxima es de unos 1000Å.

Existe para el diámetro del haz incidente un compromiso entre la resolución que se desea obtener y la intensidad de la señal, que debe ser superior al ruido. El ruido se origina en las fluctuaciones estadísticas del haz incidente, en los procesos de dispersión del haz dentro de la muestra y en los dispositivos de detección y amplificación.

Ambos modos, el emisivo y el reflectivo, son sensibles a variaciones en la topografía y composición (número atómico) en la muestra. El contraste topográfico es el dominante en el modo emisivo y puede llegar a enmascarar los efectos debidos a la composición. El modo reflectivo es más eficiente para detectar variaciones en la composición de la muestra. Sin embargo el trabajo de Riedl et al. [RIE87], utiliza electrones secundarios para establecer una relación cuantitativa precisa entre la producción de electrones secundarios y el número atómico, con lo que identifican los distintos carburos en aceros tipo M2. La Fig. 2.10 muestra esta relación así como la densidad fotográfica resultante en la imagen SEM.

2.4.2.2. Microanálisis de Pequeñas Partículas Extraídas con Réplicas de Carbono

Describiremos el caso en que el sistema analizador es dispersivo en energía, como es el caso del EDAX, complemento del microscopio electrónico de barrido, que está dotado de un detector de Si (CL175.SCH61.VER84). La contraparte es la microsonda electrónica, que tiene un sistema analizador dispersivo en longitudes de onda, dotada de detectores que son cristales de centelleo específicos para rangos relativamente estrechos de longitudes de onda. Con la microsonda se logran mediciones de más precisión pero es imprescindible utilizar muestras patrones para cada elemento, con lo que la medición suele ser más lenta.

El método está basado en la detección de la radiación X característica de cada elemento. Dicha radiación es la fluorescencia originada en la ionización previa sufrida por los átomos. Tanto en la microsonda electrónica como en el microscopio electrónico de barrido, la radiación ionizante es el

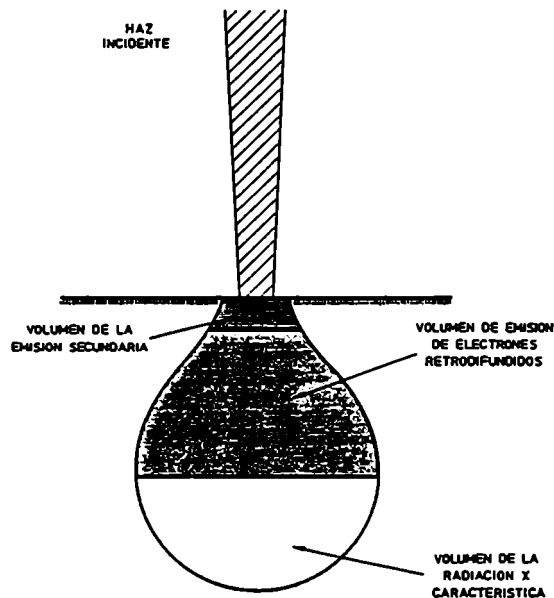


Figura 2.9: Volumen de dispersión de electrones del haz primario al incidir sobre la superficie de la muestra.

haz de electrones que incide sobre la muestra. Al interactuar con el material, uno de los efectos posibles es la ionización de un cierto número de átomos, a los que les son extraídos los electrones de las capas internas. Los iones en estado excitado decaen al estado fundamental por dos mecanismos alternativos: emisión de una cascada de rayos X, por decaimiento sucesivo de electrones a las capas más internas, o emisión de electrón Auger. Ambos mecanismos tienen una determinada probabilidad de ocurrir. Para $Z > 30$ la probabilidad de la emisión de rayos X característicos supera a la de emisión Auger.

El análisis de la radiación X característica se puede hacer en forma cualitativa, en cuyo caso nos da información acerca de la presencia o no de un elemento en la muestra, o en forma cuantitativa, en cuyo caso es imprescindible tomar algunas precauciones.

Para la determinación de composición con el EDAX, para tener una estadística razonable en el número de cuentas para cada ventana de energías, el potencial acelerador debe ser tal que el sobrevoltaje sea > 1.5 , siendo el sobrevoltaje la relación entre el potencial acelerador y el correspondiente a la capa atómica que origina la radiación X característica.

Dicho haz excita un volumen que en general es dependiente del material, pero es del orden de $1\mu\text{m}$. La radiación X característica sale en todas direcciones. Una fracción está focalizada hacia el

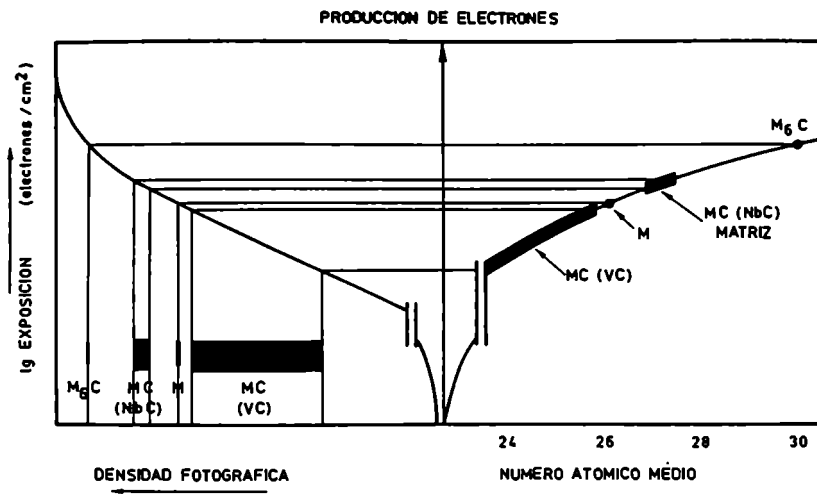


Figura 2.10: Relación entre el número atómico medio de las fases importantes en aceros rápidos, su producción de electrones secundarios y la densidad fotográfica resultante en la imagen de microscopio electrónico de barrido [RIE07]

detector, pero antes de llegar debe atravesar un espesor e de la muestra. Durante dicho tránsito parte de la radiación es absorbida y provoca eventualmente fluorescencia en otros elementos. Por ello, el análisis cuantitativo sólo es posible realizarlo en láminas delgadas o en pequeñas partículas, extraídas de la muestra con réplicas de extracción. El efecto más importante es el de la absorción. Teniendo en cuenta el mismo, Goldstein [GOL77] estableció el criterio de delgadez

$$(c_x X_x - c_y X_y) \rho e / 2 < 0.1 \quad (2.6)$$

donde $c_{x,y}$ es la concentración másica del elemento x, y ; $X_{x,y}$ es el coeficiente de absorción másica (μ) del elemento x ó y multiplicado por la cosecante del ángulo de salida; dicho ángulo se define entre la superficie de la muestra y el eje del detector; ρ es la densidad de la muestra y e es el espesor de la misma.

Tomemos como ejemplo un carburo como el $M_6C(Fe_4W_2C)$, con un diámetro de 200nm y una densidad de unos $10Mgm^{-3}$, con un recorrido para la radiación X característica media de unos 100nm y un coeficiente de absorción másica para la radiación K_α del Fe en el carburo de unos $276 cm^2g^{-1}$ y para la radiación L_α del W de unos $198 cm^2g^{-1}$. Esta diferencia en los coeficientes de absorción másica conduce a una diferencia en las razones de intensidades medidas con respecto a las

reales de una parte en mil. Para un carburo de $2 \mu\text{m}$ de diámetro esta diferencia es sólo de un 2%. Esto implica que para los carburos extraídos vale el criterio de delgadez [TUN78].

Si se cumple el criterio de delgadez (2.6), vale también la fórmula de Lorimer

$$(I_1/I_2) = k^{-1}(c_1/c_2) \quad (2.7)$$

donde I_i es la intensidad medida de rayos X característicos en tanto que c_i es la fracción en peso del elemento i . k es un factor que se determina de la muestra misma o de muestras delgadas patrón. Si la muestra es delgada, k es independiente del espesor de la muestra. En el caso que ambas intensidades sean medidas simultáneamente como ocurre con los analizadores dispersivos en energía, la determinación es independiente de la corriente del haz, con lo que se hace independiente del momento en que se hace la determinación.

La intensidad de rayos X generados por el elemento i de una muestra delgada es

$$\phi_i = B \frac{C_i Q_i w_i a_i e}{A_i} \quad (2.8)$$

donde ϕ_i es la intensidad generada por el elemento i en la muestra; c_i es la concentración en peso del elemento i ; A_i es el peso atómico del elemento i ; Q_i es la sección eficaz de ionización para la capa atómica que produce los rayos X medidos (por ej. K, L o M); w_i es el rendimiento de fluorescencia de la capa atómica medida; a_i es el factor de intensidad relativa para la capa atómica medida; e es el espesor de la muestra y B es una constante.

La intensidad realmente medida por el detector es

$$I_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.9)$$

donde ϵ_i es la eficiencia del detector para una línea específica de rayos X. ϵ_i es el producto de varios factores que tienen en cuenta: la absorción en la ventana de Be, la absorción en la "capa muerta" del detector, la absorción en la cubierta de Au del detector y finalmente la absorción en la zona útil del detector.

Combinando (2.8) y (2.9)

$$I_{i,t} = B \frac{\epsilon_{i,t} C_i Q_{i,t} a_{i,t} e}{A_i} \quad (2.10)$$

donde t es la capa atómica considerada. Dado que el sistema dispersivo en energía permite la medición simultánea de casi todos los elementos en el volumen excitado

$$I_i/I_j = \frac{c_i A_i \epsilon_i Q_i w_i a_i}{c_j A_j \epsilon_j Q_j w_j a_j} \quad (2.11)$$

de donde

$$c_i/c_j = k_{ij} I_i/I_j \quad (2.12)$$

con lo que se recupera la fórmula (2.7). k_{ij} depende, además de los elementos i y j , de las capas atómicas consideradas para la producción de radiación característica, y también de las condiciones de detección.

Las variables que son independientes de dichas condiciones son $A_{i,j}$, $w_{i,j}$ y $a_{i,j}$, que sólo dependen del número atómico y de la capa considerada. El factor de ionización depende del sobrevoltaje, que es la relación entre la tensión del haz y el borde de absorción de la capa atómica considerada.

Existen distintas fórmulas semi-empíricas para las variables consideradas, aunque las más utilizadas son las de Cliff y Lorimer [CLI72,CLI75], cuyos resultados utilizamos en nuestro trabajo, y los de Schreiber y Wims [SCH81]. Si se utiliza el mismo sobrevoltaje de estos autores para las distintas tablas de valores y gráficos que han publicado, es muy posible que los k publicados sean útiles, aunque se impone una rápida verificación con algunas muestras patrón. Los resultados son sobre todo válidos cuando se hace una normalización, por ejemplo $\Sigma c_i = 100$, pues entonces los posibles factores de escala desaparecen.

Las condiciones que elegimos para nuestro trabajo fueron: 50 eV/canal, 100 seg. Seleccionamos 8 ventanas de energía con 7 canales cada una. Tres de las ventanas, dos en los extremos y una intermedia dentro del rango de energías y lejos de los picos correspondientes a los elementos, se destinaron a la medición de fondo. El fondo para cada ventana correspondiente a los elementos fue obtenido por interpolación lineal y posteriormente restado del número de cuentas. La concentración metálica en peso de los elementos fue obtenida con las fórmulas

$$c_i = A(N_i - f_i)k_i \quad (2.13)$$

$$\Sigma c_i = 100 \quad (2.14)$$

donde A es una constante de normalización, N_i es el número de cuentas dado por el instrumento, f_i es el valor del fondo obtenido por interpolación y los k_i son los de Cliff y Lorimer [CLI72], donde el Fe se tomó como elemento de referencia. La Tabla 2.4 muestra las líneas características de energía elegidas para cada elemento y la medición de fondo, y los valores de k .

Tabla 2.4. Valores de E_i y k_i .

Ventana	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Elemento	Fondo	V	Cr	Fe	W	Fondo	Nb	Mo	Fondo
E_i (eV)	2750	5000	5500	6450	8450	10750	16600	17400	18100
k_i	-	0.84	0.89	1.00	1.82	-	2.53	2.73	-

2.4.3 Resultados y Discusión

La Tabla 2.5 muestra los resultados de microdureza Vickers para los tres aceros estudiados y las del acero M2 para hacer la comparación. La microdureza del acero I, siendo la más alta en la condición de templado, disminuye en los tratamientos térmicos siguientes, indicando así la ausencia de precipitación secundaria de carburos. Los otros dos aceros presentan, además de una dureza bastante alta en el estado templado, el fenómeno de endurecimiento secundario.

Tabla 2.5. Microdureza Vickers.

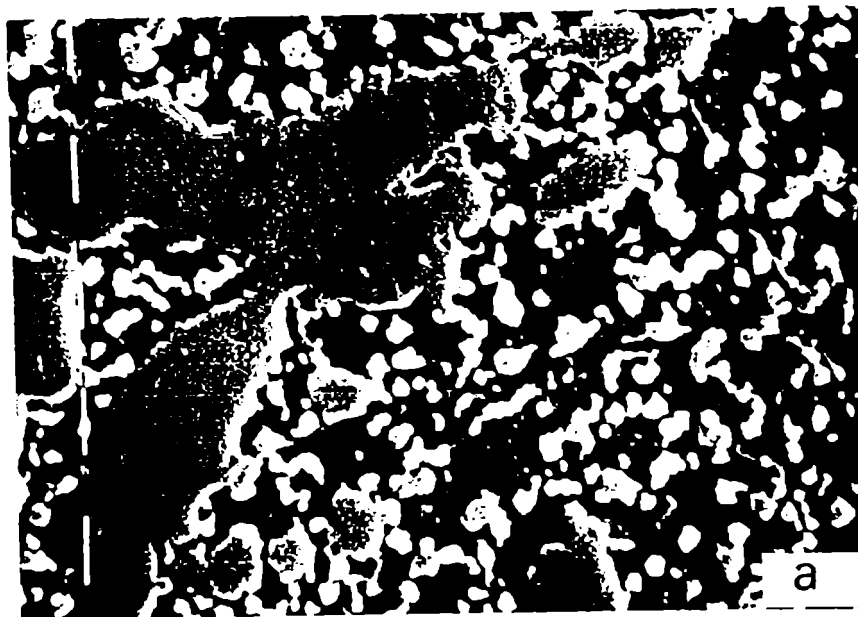
Acero	Inicial	Templado	Revenido	Doble-revenido
I	299	1084	951	880
II	281	619	671	651
III	285	617	651	686
M2	315	890*	850#	966#

Peso: 300g; error: 3% * $T = 1200^\circ C$; # $T = 540^\circ C$, $t = 60min$

Las Figs. 2.11-2.13 muestran micrografías de microscopio electrónico de barrido de los tres aceros donde aparecen distintos tipos de carburos. Teniendo en cuenta su contraste pueden ser clasificados en claros (Tipo 1) y oscuros (Tipo 2). La Tabla 2.6 resume los resultados de las observaciones de microscopía electrónica de barrido. El acero I casi no presenta carburos Tipo 1, en tanto que los

aceros II y III presentan ambos tipos de carburos pero con diferencias en su tamaño y distribución. La

Fig. 2.14 muestra la micrografía SEM de una réplica de extracción. En dichas réplicas todos los carburos aparecen con la misma tonalidad brillante. Para comparación, la Fig. 2.15 muestra una micrografía TEM de una réplica de extracción de un acero M2 [VER88].



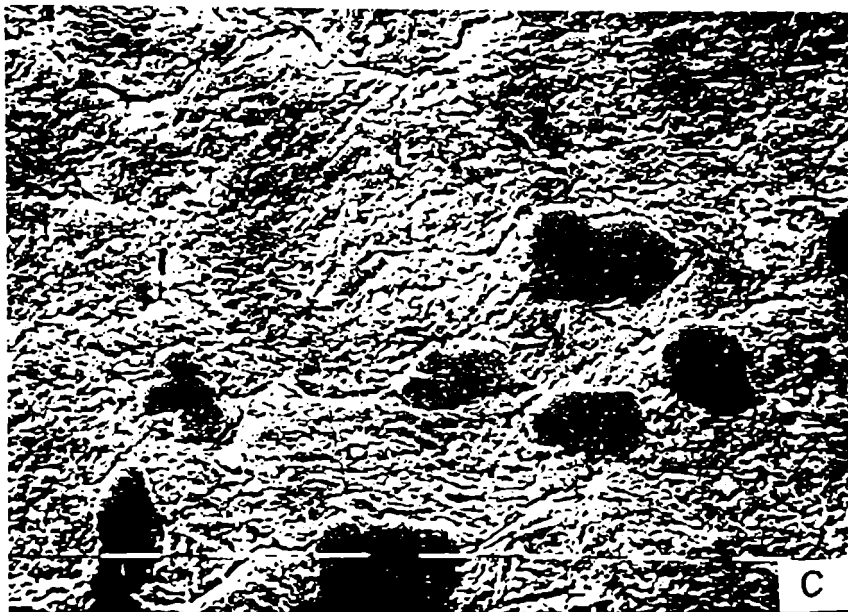
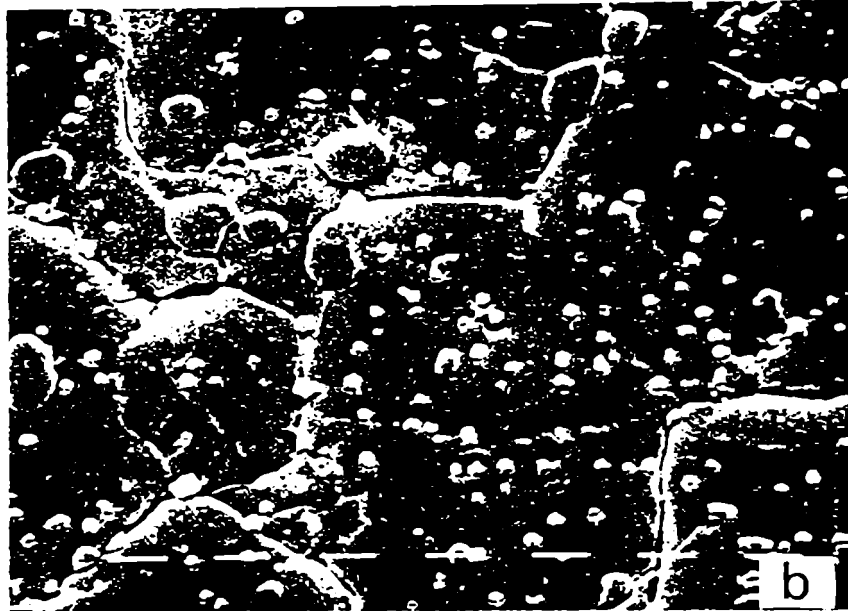


Figura 2.11: Acero I, a) Estado inicial, $M=6400X$. b) Estado templado. $M=6400X$. c) Estado revenido. $M=6400X$

La Tabla 2.7 muestra los resultados de la determinación de la composición metálica de los carburos en una réplica, como ejemplo. Los resultados completos figuran en el Apéndice 2. En total se analizaron 241 carburos. La Fig. 2.16 muestra fotografías POLAROID del espectro obtenido con el analizador EDAX de diferentes carburos.

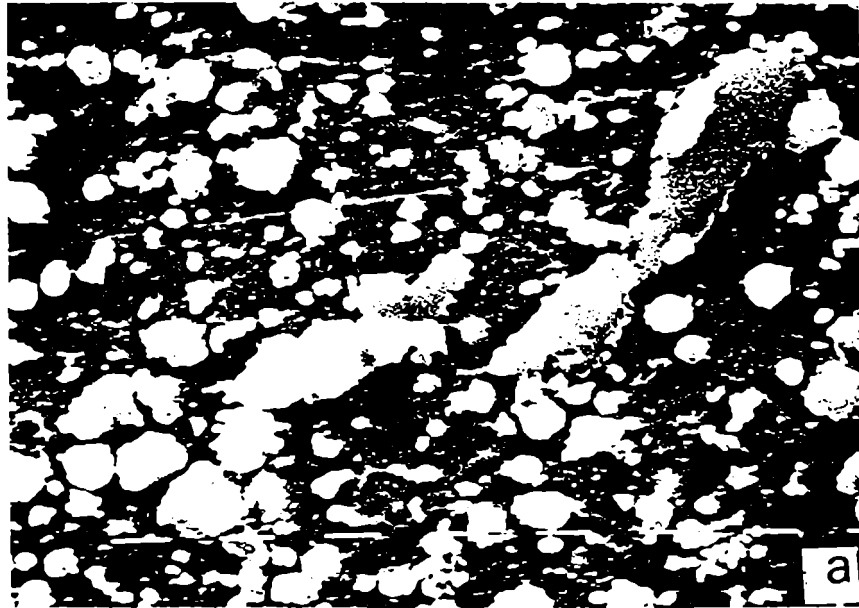
Tabla 2.6. Los carburos como componentes microestructurales.

Acero	Tipo Carbuo	Diámetro medio (μm)	Fración en volumen (%)	Comentario
I	2	0.6;2	10 ± 1	Distribución muy uniforme.
II	1:2	0.3;0.8;2	14 ± 2	Muchos carb.media-nos unif.distrib.; pocos pequeños.
III	1:2	0.2;0.8;2	10 ± 1	Muchos carb. peq.; carb. grandes en racimos.

Tabla 2.7. Composición metálica de carburos en las muestras templadas.

Acero	Réplica	Carbuo	V	Cr	Fe	W	Nb	Mo
II	3	1	5.48	6.73	39.06	45.81	1.33	0.69
		2	5.80	10.83	63.56	19.01	0.54	0.26
		3	6.07	7.98	43.95	41.98	0.02	0.01
		4	9.84	11.56	45.03	33.53	0.02	0.02
		5	35.94	10.62	21.73	26.53	5.15	0.03
		6	5.54	7.59	37.86	48.46	0.46	0.09
		7	4.76	7.19	37.69	50.02	0.22	0.01
		8	26.83	3.58	8.86	20.52	10.15	0.06
		9	37.60	12.50	7.80	20.13	1.77	0.02
		10	5.76	6.94	38.60	48.67	0.01	0.01
		11	4.67	6.28	41.81	47.20	0.01	0.02
		12	16.09	5.39	20.00	45.81	1.33	0.69
		13	15.29	9.22	42.52	15.98	16.97	0.02
		14	7.22	7.53	38.10	47.02	0.03	0.10
		15	24.41	6.31	9.08	22.00	38.08	0.11
		16	5.52	7.64	40.32	46.04	0.42	0.06

La identificación de los carburos, hecha a partir de la comparación de su composición metálica con la del acero M2, no pudo hacerse con la comparación directa de los c(i), dado que los aceros tuvieron composición diferente. Los parámetros que resultaron adecuados para la comparación,



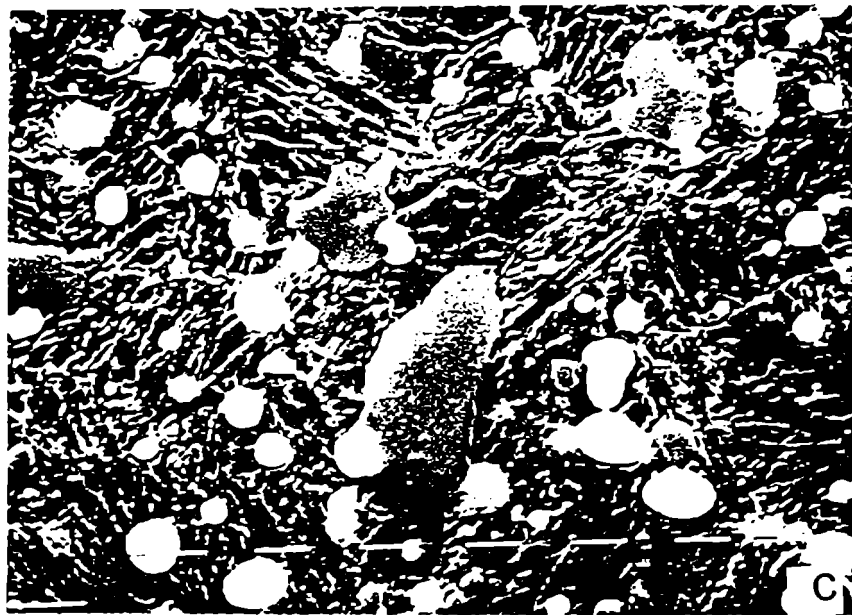
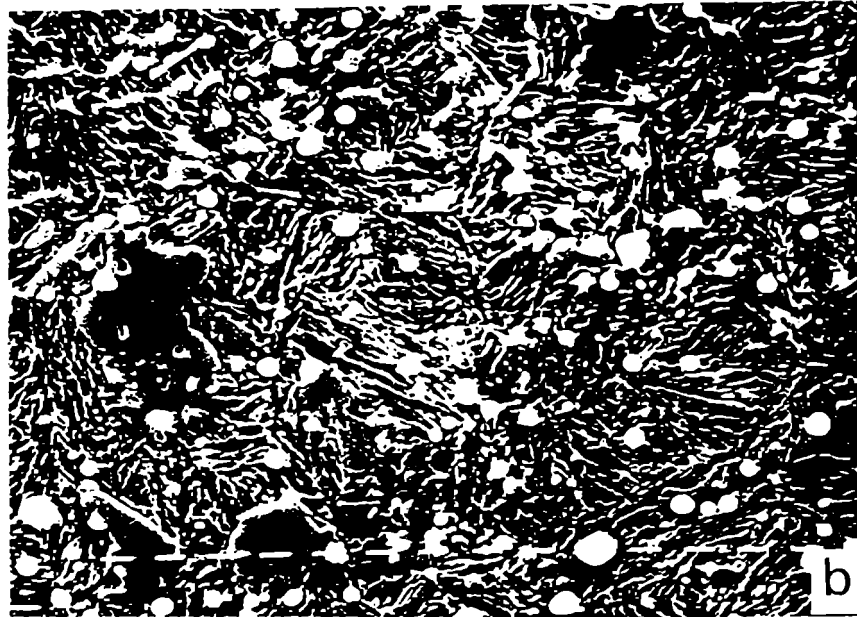
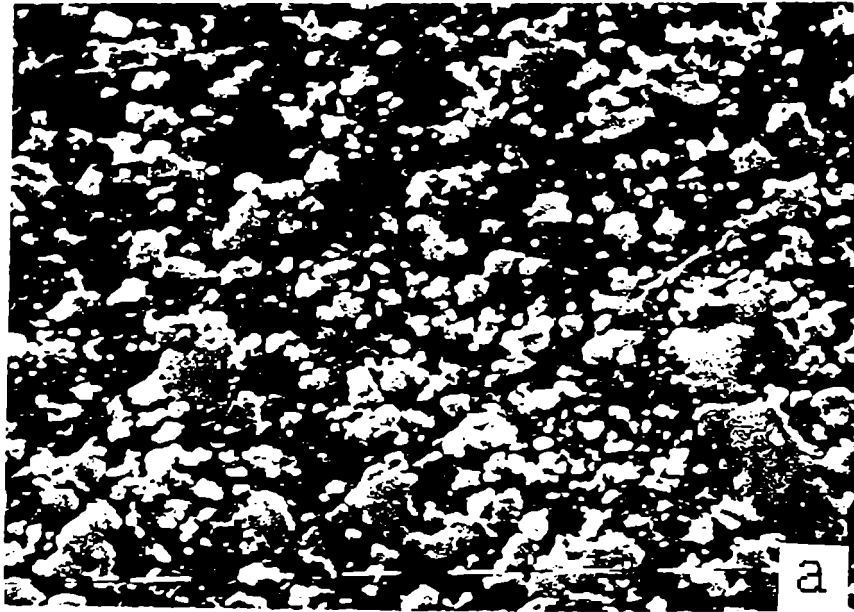


Figura 2.12: Acero II, a) Estado inicial, $M=6400X$. b) Estado templado. $M=3200X$. c) Estado revenido. $M=6400X$



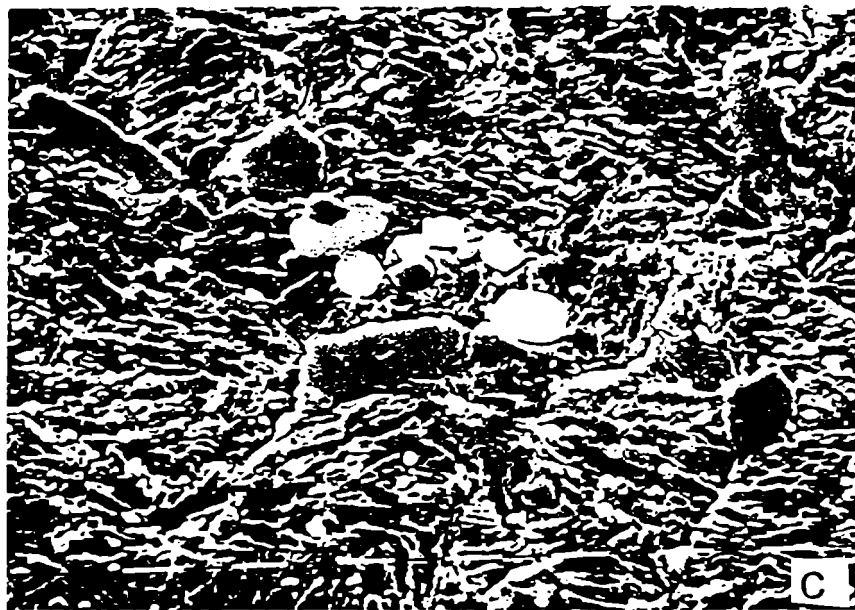


Figura 2.13: Acero III, a) Estado inicial, $M=6400X$. b) Estado templado. $M=3200X$. c) Estado revenido. $M=6400X$

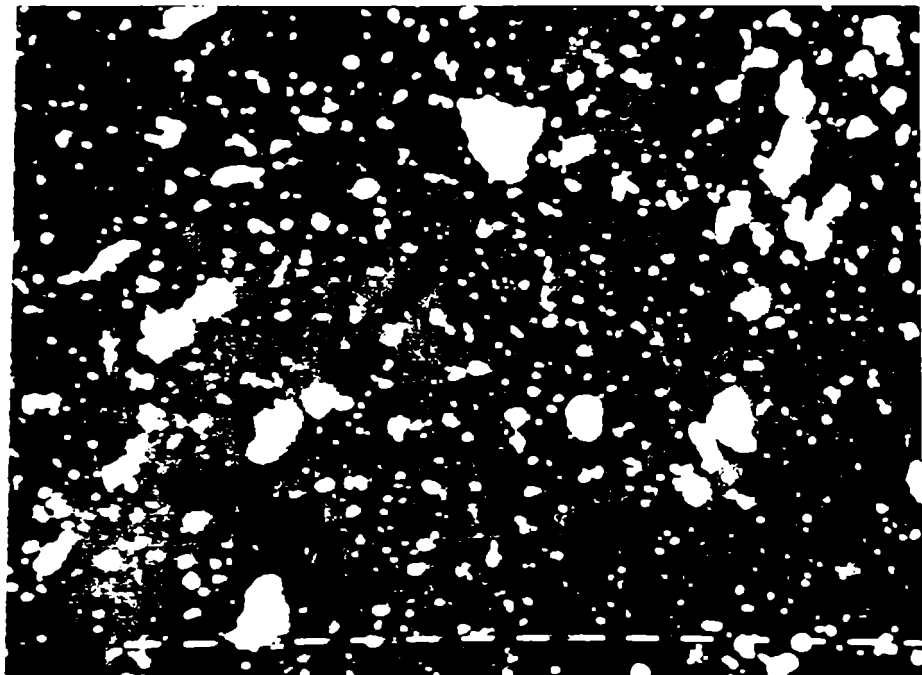


Figura 2.14: Réplica de extracción acero III templado. Micrografía SEM.

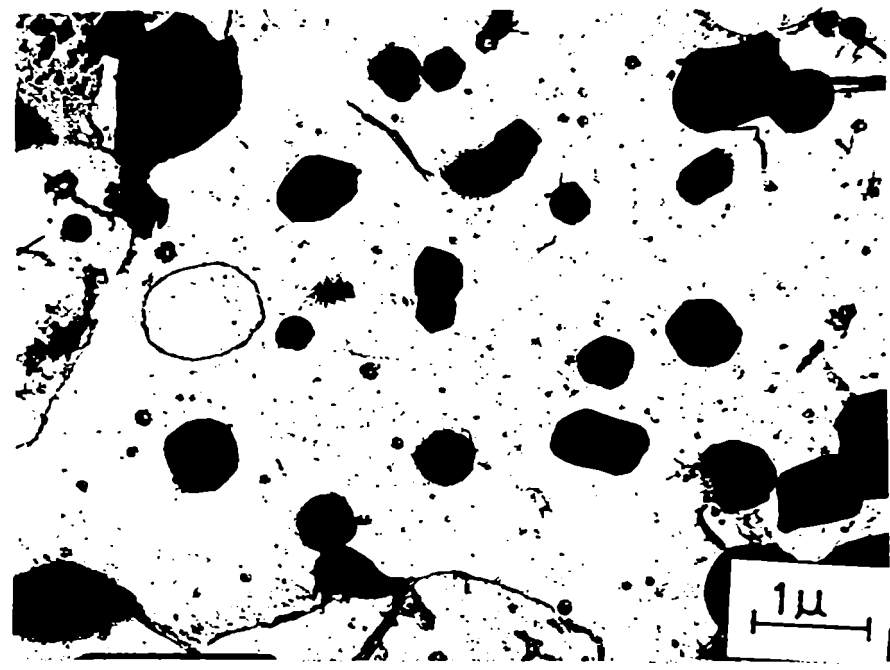


Figura 2.15: Réplica de extracción acero M2 [VER88]. Micrografía TEM.

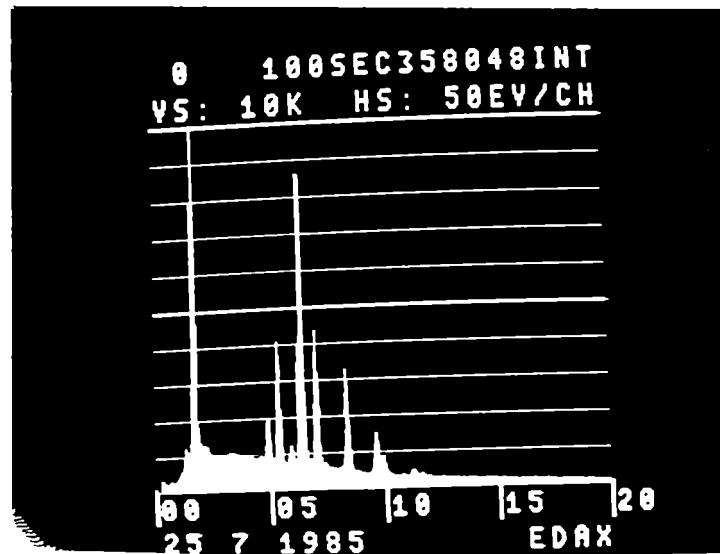
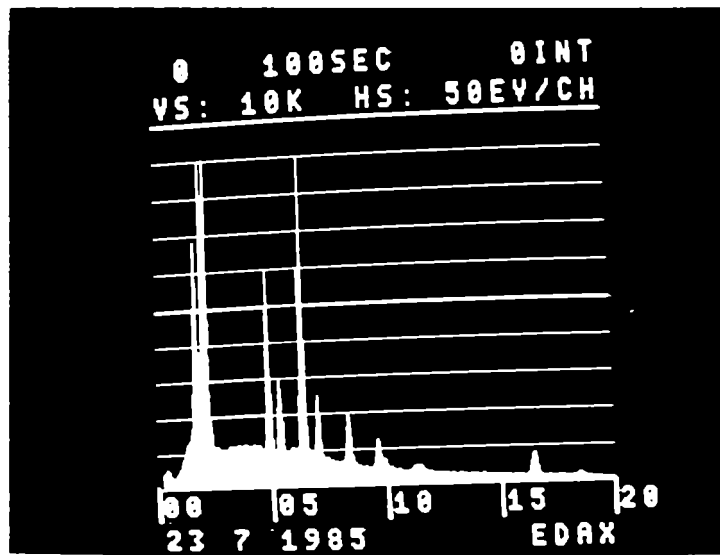


Figura 2.16: Espectros obtenidos con el EDAX de carburos inmersos en la matriz. a) Acero II, carburo Tipo 2. b) acero II, carburo Tipo 1.

después de haber probado diferentes posibilidades fueron:

$$c(V) + c(Nb) = c_1 ; c(Fe) + c(W) + c(Mo) = c_2. \quad (2.15)$$

Esto indicaría un intercambio V-Nb por un lado y Fe-W-Mo por el otro. La Tabla 2.8 resume esta clasificación de carburos obtenidos con el programa de computación que se muestra en el Apéndice 2, en tanto que el Apéndice 3 muestra los resultados de la clasificación en todo el lote de carburos medidos.

Tabla 2.8. Clasificación de carburos.

Acero	Carburo	\bar{c}_1	Δc_1	\bar{c}_2	Δc_2	Cantidad
II	M_6C	7.0	1.0	85.4	1.1	50
	MC	59.6	2.7	31.9	0.1	7
	M_4C_3	74.6	1.8	15.8	1.3	2
	Otros	32.4	4.6	56.9	3.3	16
III	M_6C	8.3	0.4	84.3	1.6	30
	MC	59.1	2.8	30.8	0.3	18
	M_4C_3	73.4	2.9	16.9	2.5	31
	Otros	33.7	8.6	57.8	8.0	15
I	M_6C	9.2	1.7	80.5	3.3	2
	MC	57.0	0.9	29.2	0.7	18
	M_4C_3	70.8	1.0	15.5	1.6	29
	Otros	50.0	1.3	33.7	6.1	23

Determinaciones realizadas por Versaci en réplicas de las mismas muestras [VER88B], así como de las muestras revenidas, con un equipo STEM Philips 400T, de Stanford University, U.S.A., arrojaron resultados similares a los de este trabajo, aunque en el acero I se encontró un número algo mayor de carburos tipo M_6C , de diámetros del orden de 500 Å.

No se encontró correlación entre el tamaño y la composición química de los carburos. Por el contrario, se pudo atribuir carácter MC o M_4C_3 a los carburos Tipo 2, ricos en V y Nb, que se ven más oscuros en las micrografías SEM, y carácter M_6C a los carburos Tipo 1, ricos en Fe, W y/o Mo, que se ven brillantes en las micrografías SEM.

Los carburos llamados "Otros" podrían ser MC con un tipo diferente de intercambio que el sugerido en las definiciones de c_1 y c_2 o aún otro tipo de carburos, pero nunca podrían ser M_6C ,

debido a que su contenido de vanadio es muy alto.

La Tabla 2.9 muestra la composición metálica de distinto tipo de carburos estables obtenida por diversos autores en diversos aceros. Se desprende de dichos valores que los carburos con relativamente poco Cr son M_6C , M_2C y MC , a los que habría que agregar el M_4C_3 . Por lo tanto, los carburos estudiados en nuestro trabajo, aun los clasificados como "otros", deberían ser de uno de estos tipos, y por la región que ocupan en la banda de la Fig. 2.17 deberían ser MC .

Tabla 2.9. Composición metálica de carburos en distintos aceros (% en peso)

Carburo	V	Cr	Fe	Co	Mo	W	Nb	Ref.	Acero
MC	42.0	5.5	3.3	0.6	25.0	22.0	0.0	[STI84]	+ ASP60
M_6C	3.0	2.6	28.3	5.5	27.6	32.0	0.0	[STI84]	ASP60
M_7C_3	5.0	57.0	33.3	0.0	0.0	4.7	0.0	[TUN78]	al W
M_2C	5.0	20.0	15.0	0.0	0.0	60.0	0.0	[TUN78]	al W
M_3C	3.0	8.0	36.0	0.0	0.0	53.0	0.0	[TUN78]	al W
$M_{23}C_6$	0.0	65.9	14.6	0.0	16.7	0.0	0.0	[VER82]	* Inox. 316
MC	46.4	5.1	1.1	0.0	14.5	33.0	0.0	[GHO84]	M2
M_2C	14.7	7.6	7.2	0.0	21.3	49.3	0.0	[GHO84]	M2
M_6C	4.3	3.0	34.1	0.0	20.3	26.3	0.0	[GHO84]	M2
MC	52.0	2.5	3.9	0.0	15.1	26.0	0.0	[FRE79]	M2
M_6C	3.4	4.1	33.4	0.0	23.0	35.4	0.0	[FRE79]	M2
M_2C	11.1	6.5	4.1	0.0	34.8	43.4	0.0	[FRE79]	M2
M_3C	5.8	6.9	38.6	0.0	0.0	48.7	0.0	Este trab.	II
MC	16.1	5.3	20.0	0.0	0.0	17.5	40.0	Este trab.	II
M_4C_3	26.8	3.6	8.9	0.0	0.0	20.5	40.2	Este trab.	II

+ Este carburo contiene además 1.6% Si.

Este carburo contiene además 2.8 de Ni y 0.5 de Mn.

La Fig. 2.17 muestra la composición de los carburos obtenida en este trabajo en función de las coordenadas c_1 y c_2 y hace la comparación con los resultados obtenidos por otros autores en aceros M2 de distinta composición. Esta figura expresa además que si la concentración de Cr es constante la relación entre c_2 y c_1 es lineal, con pendiente $p = -1$. La ordenada al origen es $c_{20} = 100 - c(Cr)$. Se ve de la Fig. 2.17 que nuestros resultados, junto con los de otros autores, se encuentran en una banda colocada entre dos rectas de pendiente -1 y con $c(Cr)$ variando entre 5 y 25. Los carburos M_5C y los carburos M_2C ocupan la región superior en esta banda, nuestros carburos llamados "otros" y

los MC la región intermedia, y los carburos M_4C_3 la región inferior. Se ve en la Tabla 2.9 que los carburos M_2C se diferencian de los MC por el menor contenido de Fe.

El hecho de que el acero I, sin tungsteno, casi no presenta carburos M_4C_3 , muestra la importancia del tungsteno para estabilizar este tipo de carburos, como se mostró en otros aceros del tipo M2. Además, el hecho de que este acero tampoco presente el fenómeno de endurecimiento secundario podría deberse a que el carbono que hubiera sido necesario para que precipitaran los pequeños carburos secundarios está totalmente incorporado en los grandes carburos primarios MC y M_4C_3 más ricos en carbono que los carburos M_2C presentes en los otros aceros.

Por otra parte, la presencia sistemática del niobio como constituyente de los carburos MC y M_4C_3 corrobora su rol como estabilizador de este tipo de carburos.

2.4.4 Conclusiones

Se estudió la microestructura, la microdureza y la composición metálica de los carburos en tres aceros tipo M2 en los que el tungsteno y/o el molibdeno fueron total o parcialmente reemplazados por niobio. Estos estudios se hicieron en tres estados de los aceros: inicial (fundamentalmente ferrita y carburos), templado (fundamentalmente martensita y carburos) y revenido simple o doble (martensita revenida, carburos primarios y carburos secundarios). Desde el punto de vista de la microestructura, y mediante observaciones con el microscopio electrónico de barrido, se observan dos tipos de carburos, que difieren en el contraste, y llamamos Tipo 1 a los más claros y Tipo 2 a los más oscuros. El acero sin tungsteno (acero I) casi sólo presenta carburos Tipo 2, algunos de ellos grandes ($\approx 2\mu m$) e irregulares y la mayoría de ellos pequeños ($\approx 0.6\mu m$). El acero sin molibdeno (acero II) presenta además carburos Tipo 1 distribuidos uniformemente y de dos tamaños típicos (0.8 y $0.3\mu m$). El acero donde tanto el tungsteno como el molibdeno fueron parcialmente reemplazados por niobio (acero III), presenta los carburos Tipo 1 más grandes formando racimos. Los estudios de la microdureza en los distintos estados mostraron que el acero I presentaba un valor más alto aún que el acero M2 en el estado templado, pero que este valor se degradaba en lugar de aumentar en los revenidos subsiguientes. Los otros dos aceros mostraron un comportamiento semejante al acero

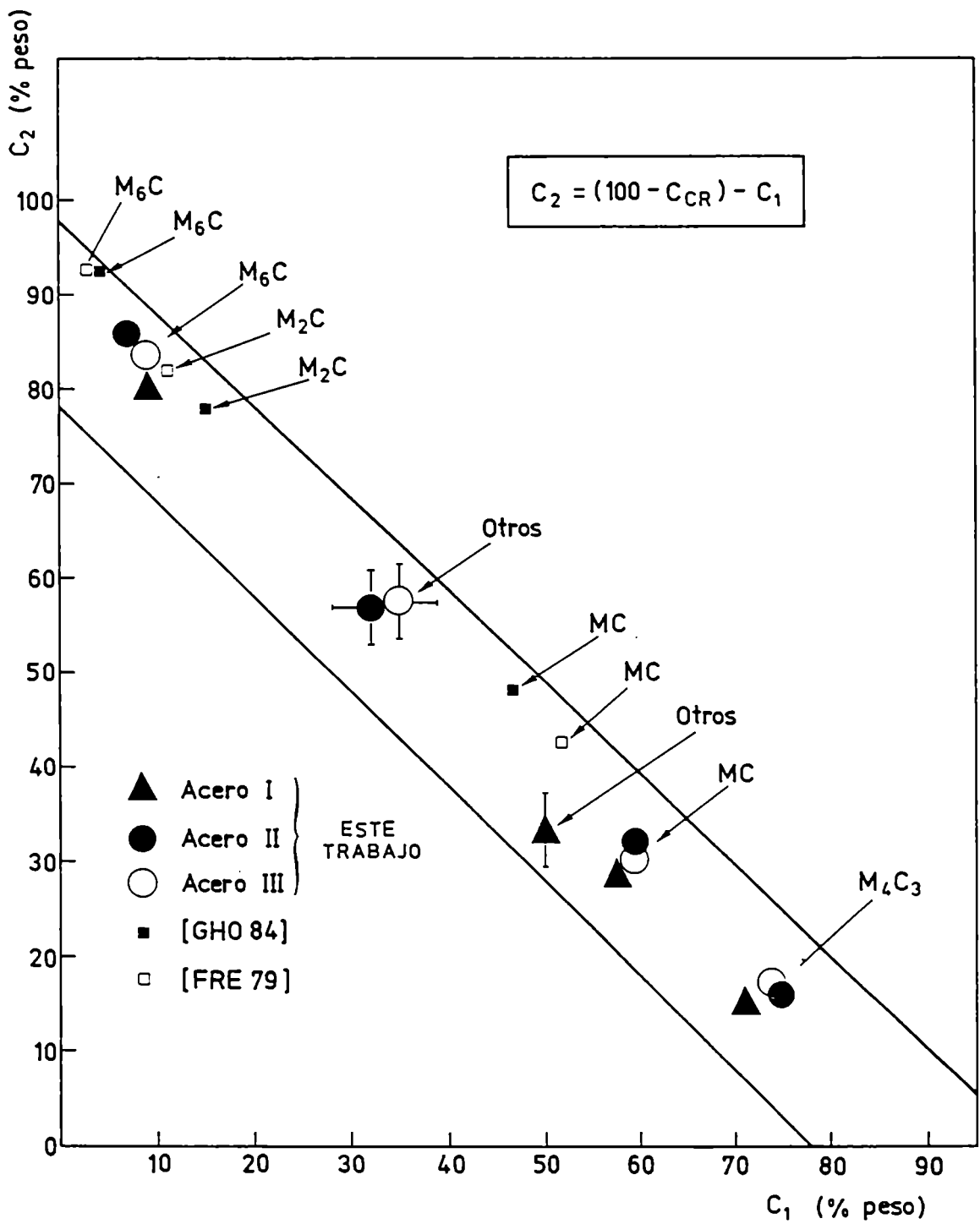


Figura 2.17: Composición c_1 y c_2 (2.12) de carburos pobres en Cr en aceros tipo M2 de distinta composición.

M2, aunque los niveles de microdureza alcanzados fueron un 30% inferiores a los de dicho acero. Se determinó la composición metálica de los carburos de las muestras templadas con las técnicas de microanálisis que se utilizan para láminas delgadas, y definiendo combinaciones lineales adecuadas se comparó con los valores respectivos del acero M2. De este modo se constató que en los tres aceros aparecían los carburos MC y M_4C_3 ricos en vanadio, pero el otro tipo de carburos estables del acero M2, el M_5C , sólo aparecía en los aceros II y III. Esto nos lleva a concluir que los carburos Tipo 2 serían M_3C y que la presencia de W es imprescindible para estabilizar estos carburos. Este resultado es coherente con el obtenido por otros autores. El hecho de que el acero I no presente el fenómeno de endurecimiento en los sucesivos revenidos por precipitación de carburos secundarios, indicaría que no hay suficiente C en solución en la matriz para que ello ocurra, pues los carburos primarios M_6C presentes en los otros aceros son menos ricos en C.

Graficando $c_2 = c(Fe) + c(W) + c(Mo)$ versus $c_1 = c(V) + c(Nb)$ para los carburos de este trabajo, y los carburos estables pobres en Cr de otros autores, obtuvimos una banda comprendida entre dos rectas con pendiente -1, en la que los carburos M_5C , M_2C , MC y M_4C_3 ocupan distintas regiones, con solapamiento entre los carburos M_3C y M_2C . Dichos carburos se pueden diferenciar pues los M_2C son llamativamente más pobres en Fe. Este gráfico c_2 vs. c_1 puede significar un aporte para la identificación de carburos cuando lo que se mide es la composición metálica de los mismos.

Capítulo 3

Aleación Zr-2.5 % Nb

El Zr, descubierto en 1824 por Berzelius, fue utilizado a partir de 1925 en la industria electrónica por su buena ductilidad y su habilidad para captar gases residuales. En 1947 la Bureau of Mines de los Estados Unidos desarrolló el proceso de la esponja de Zr y en 1949 este metal fue elegido por primera vez como material estructural para los reactores nucleares debido a la combinación de sus propiedades mecánicas y su baja sección eficaz para la absorción de neutrones. En la actualidad el 85 % de la producción mundial de Zr se utiliza en los reactores nucleares y el 15% restante se utiliza para bulbos de flash, equipamiento químico, componente minoritario en diversas aleaciones, etc.

Las aleaciones de Zr comerciales más utilizadas en la actualidad son el Zircaloy-2, el Zircaloy-4 y las aleaciones de Zr-Nb. Detallaremos estas aleaciones en la sección 3.2, pero previamente y para una mejor comprensión describiremos el diagrama de equilibrio Zr-Nb.

3.1 Fases del Sistema Zr-Nb

La Fig. 3.1 muestra el diagrama de fases Zr-Nb [ABR82]. En la literatura existe sólo acuerdo parcial respecto de la descripción cuantitativa de los bordes de fase en este sistema. Esto se debe a dos razones: las reacciones en estado sólido en este sistema son extremadamente lentas y existe una alta sensibilidad del diagrama de fases a la contaminación con oxígeno. El diagrama de la Fig. 3.1 fue elaborado en base a las mediciones disponibles en aleaciones con el menor contenido de impurezas, sometidas a tratamientos térmicos suficientemente prolongados como para asegurar equilibrio termodinámico, y completado con cálculos termodinámicos [ABR82,DOU71,SIK82].

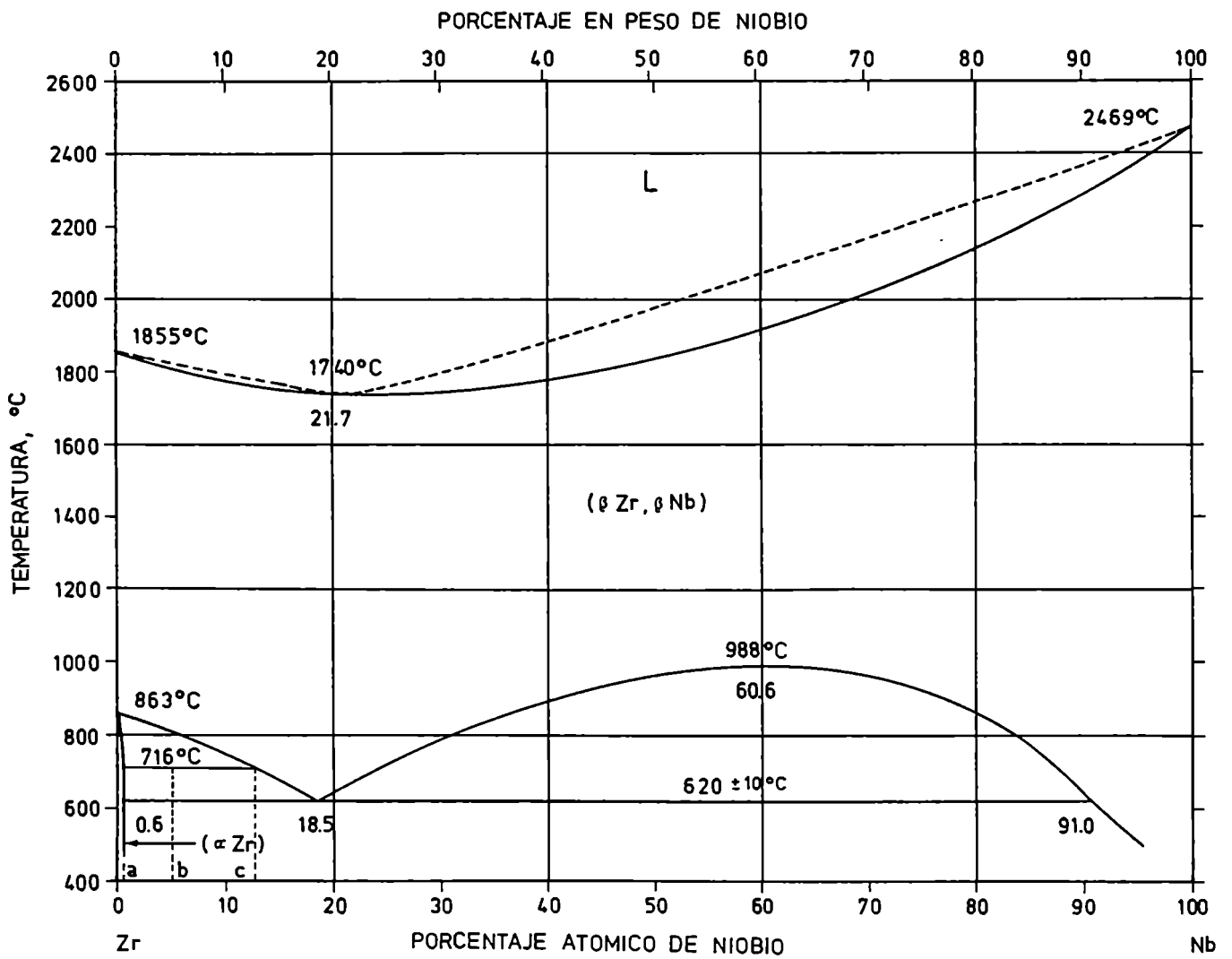


Figura 3.1: Diagrama de Equilibrio Zr-Nb [ABR82]

En el estado sólido existe una fase cúbica centrada en el cuerpo (bcc), β , que para temperaturas suficientemente altas se extiende desde 0 a 100% at Nb, mientras que a temperaturas menores presenta un punto de solución crítico (60.6% at, 988 °C) y un gap de miscibilidad β -Zr + β -Nb. Existe también una reacción monotectoide β -Zr \rightarrow α -Zr + β -Nb que da lugar a la coexistencia de la fase α -Zr hexagonal compacta (hcp) con la cúbica β -Nb hasta temperatura ambiente. En el estado líquido hay miscibilidad total, y las curvas de liquidus y solvus muestran un punto mínimo donde la aleación funde en forma congruente (21.7% at, 1740 °C). La temperatura de la reacción monotectoide es 620 ± 10 °C y la composición de las fases en equilibrio a esa temperatura es 18.5 %at Nb para β -Zr, 91% at Nb para α -Nb y 0.6% at Nb para α -Zr. La transformación $\alpha \rightarrow \beta$ para Zr puro ocurre a 863 °C. Tanto esta temperatura como la solubilidad del Nb en α -Zr sufren importantes modificaciones si existe contaminación con oxígeno. Una contaminación de unas 1400 ppm duplica el valor de solubilidad y lleva la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \beta$ a unos 920 °C para contenido nulo de Nb. El oxígeno y el hierro son los contaminantes principales en las aleaciones comerciales de Zr-Nb.

Los puntos de fusión del Zr y del Nb son respectivamente 1855 y 2469 °C. El estudio del diagrama bajo presión indicó que en las aleaciones con Nb el valor de la presión para el que aparecía por primera vez la fase metaestable hexagonal ω era menor que para Zr puro. Los datos estructurales para las fases están en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Datos de estructura cristalina de las fases del Zr-Nb.

Fase	Símbolo de Pearson	Prototipo (de Pearson)	Parámetros de red		Cont. Nb (% at.)	Temperatura (°C)
			a (nm)	c (nm)		
α	hP2	Mg	0.3232	0.5147	0	Ambiente
			0.3245	0.5230	60	600 *
β	cI2	W	0.35800		0	Ambiente
			0.33066		100	Ambiente
ω	hP3	ω Cr-Ti	0.5039	0.3136	0	Ambiente **

* Aleación templada desde 600 °C.

** Valores medidos a temperatura ambiente y 1 atm. Fase ω retenida de tratamiento a temperatura ambiente y presión de 100 kbar.

Los estados de equilibrio metaestable reportados en la literatura son variantes de las fases que ocurren en el diagrama de equilibrio estable temperatura, presión, composición.

La fase martensítica α' (*hcp*), se forma atómicamente durante el templado rápido a partir de la fase β y hasta temperatura ambiente. Por templado, las aleaciones con menos de 7% en peso de Nb se transforman casi completamente en α' ; aleaciones con composición entre 7 y 7.5% presentan α' metaestable junto con β templada y ω metaestable. Más allá de 7.5% no aparece más α' . Hasta ahora tampoco se obtuvo la fase α' martensítica asistida por tensiones o inducida por deformaciones en aleaciones con contenido de Nb entre 7.5% y 15%. Los parámetros de red varían entre $a=0.3230$ nm, $c=0.5150$ nm para 0% Nb y $a=0.3206$ nm, $c=0.5130$ nm para $\approx 7\%$ Nb. La temperatura de comienzo de la transformación martensítica, M_s , decrece linealmente con el agregado de Nb y parece ser independiente de la velocidad de enfriamiento, contenido de oxígeno, temperatura y tiempo de recocido en la fase β ; varía entre 800°C para 0% Nb y 450°C para 6% Nb. En cuanto a la morfología, es martensítica masiva hasta 0.8% Nb, sin maclas internas, y para mayores contenidos de Nb es martensítica acicular con maclas internas. La transformación martensítica aparece también en Zr puro para velocidades de enfriamiento muy altas. La relación de orientación cristalográfica entre α' y la fase madre β es:

$$(011)_\beta \parallel (0001)_{\alpha'} \text{ y } [111]_\beta \parallel [2110]_{\alpha'} \quad (3.1)$$

Las determinaciones de plano de hábito indican que el hábito $\{334\}_\beta$ del Zr puro no cambia con el agregado de Nb.

Se obtuvieron variantes de la fase estable ω en estados de equilibrio metaestable producidos por tres vías: templado rápido hasta la temperatura ambiente a partir de la fase β (ω_1 atómica); envejecimiento isotérmico por debajo de los 500°C (ω_1 térmica); tratamientos a presiones altas (ω_2). La estructura cristalina de la fase ω depende de la composición. El grupo espacial cambia de $P6/mmm$ a $P3m1$ al aumentar el contenido de Nb. Los parámetros de red de la ω_1 no dependen de la composición y son $a=0.5036$ nm, $c=0.3130$ nm. Los parámetros de la ω_2 varían entre $a=0.3110$ nm, $c=0.5045$ nm para $\approx 5\%$ Nb y $a=0.3085$ nm, $c=0.5012$ nm para $\approx 13\%$ Nb. La ω_2 se observó en el rango 7 - 7.5% Nb coexistiendo en forma metaestable con las fases α' y β templada. Para ω_1 ,

la relación de orientación con respecto a la fase madre β es:

$$0001_{\omega} \parallel (111)_{\beta} \text{ y } [1120]_{\omega} \parallel [101]_{\beta} \quad (3.2)$$

La temperatura de comienzo de la transformación martensítica (M_s), varía entre 500 °C para 6% Nb y 50 °C para 20% Nb. Esta fase se forma coherentemente al templar sin cambio de composición. La cantidad de la misma crece con el sobre enfriamiento relativo a la temperatura M_s para cada composición. Desde el punto de vista de la morfología, esta fase tiene una distribución de dominios dentro de la fase β templada, en la forma de filas de partículas de 1.0 a 1.5 nm, separadas por espacios de 1.5 a 2.5 nm, y orientadas en la forma antes descrita. Tanto el tamaño de las partículas como el número de las partículas en cada fila va disminuyendo cuando el contenido de Nb aumenta desde un 8% Nb hasta 15% Nb, donde ya sólo se observan vestigios. Estos vestigios o rasgos de partículas ω se observan entre 8 y 30% Nb, y cambian rápidamente con el tiempo. Esta estructura se llama fase ω difusa y se observa también en la región por encima de la curva M_s , donde sólo se esperaría la fase β templada.

La precipitación de la fase ω_r se observa en el rango 300 - 500 °C, involucra difusión de largo alcance, y se forma la fase metaestable, cuya composición depende de la temperatura, y que coexiste con una fase β más rica en Nb.

Se obtienen también otros estados metaestables haciendo el revenido de martensita acicular entre 450 y 550 °C que resulta en precipitados de β -Nb localizados en los bordes de las placas y las maclas.

Las aleaciones con contenido de Nb menor que la composición monotectoide, enfriadas lentamente desde la fase β hasta el campo de dos fases α -Zr + β -Zr, o tratadas isotérmicamente por encima de la temperatura M_s , forman una estructura α Widmānstätten, con diversas morfologías. Estas morfologías corresponden a placas α en los bordes de grano β , al lado de granos α , o placas intergranulares (dentro de los granos β). Todas estas morfologías tienen el mismo carácter cristalográfico.

En aleaciones hasta 2.5% peso de Nb la fase α metaestable, trabajada en frío, fue estudiada desde el punto de vista de las propiedades mecánicas. La aleación extrudada muestra granos alargados que contienen pocos lazos de dislocaciones, en tanto que la misma aleación extrudada y trabajada en frío, hasta un 25%, muestra granos alargados con alta densidad de dislocaciones.

3.2 Uso de la Aleación Zr-2.5% peso Nb

La aleación Zr-2.5% peso Nb reemplazó al Zircaloy-2 (Zry-2) en los tubos de presión de los reactores tipo CANDU a partir del accidente ocurrido en la Central Pickering NSG, unidad 2, en agosto de 1983, oportunidad en la que se produjo una fractura rápida de un tubo de presión fabricado de Zry-2. Las Tablas 3.2 y 3.3, indican la composición de ambas aleaciones junto con la del Zry-4 [ALD72, CHE73, CHE74, HEH72, PRI85, CRE85].

Tabla 3.2. Composición de las aleaciones utilizadas en los tubos de presión (en peso) *

Aleación	Sn (%)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Nb (%)	O (ppm máx.)	H (ppm máx.)
Zry-2	1.20-1.70	0.07-0.20	0.05-0.15	0.03-0.08	-	1400	20
Zry-4	1.20-1.70	0.18-0.24	0.07-0.13	-	-	1400	20
Zr 2.5% Nb	-	-	-	-	2.4-2.8	900-1300	20

* Zr e impurezas hasta balancear.

Tabla 3.3. Impurezas en Zry-2 y Zr 2.5% Nb. Composición en peso (ppm).

Aleación	Al	C	Hf	O	H	Si	Fe	Sn	Cr	Pb	W
Zry-2	50	120	85	< 1400	< 20	70	(0.7-2)10 ³	(11-17)10 ³	(0.5-1.5)10 ³	-	-
Zr2.5%Nb	-	500	200	900-1300	< 20	120	800	200	200	150	100

El reactor CANDU, tiene un núcleo que comprende centenares de tubos de presión de diámetro pequeño, (100mm), que a su vez contienen los elementos combustibles. El combustible de estos reactores es uranio natural. Los tubos, a través de los cuales fluye el refrigerante, que es agua pesada a alta temperatura y alta presión (300 °C, 100 atm) están dispuestos en los llamados canales combustibles, los que están separados unos de otros por el moderador, que es agua pesada a baja presión y baja temperatura. El conjunto está contenido en un tanque cilíndrico llamado calandria. Cada tubo de presión, que está a alta temperatura, está separado del moderador, que está relativamente frío, por un tubo de calandria, y el espacio entre ellos (annulus), está lleno de un gas (CO_2) que actúa como aislante térmico. La Fig. 3.2 es una descripción simplificada de un canal combustible. La longitud del mismo es de unos 6 m y contiene 12 manojos de elementos combustibles. Tanto las vainas de los elementos combustibles como el tubo de calandria son de Zry-2. Cada tubo de presión está sellado en sus extremos a los ajustes tornúnales (end fittings), por medio de unos fuelles. Dichos end fittings, que son de un acero inoxidable martensítico 403, están conectados al sistema de transporte de calor. Existen además 4 separadores, que suelen ser de una aleación Zr-2.5% Nb 0.5%Cu, que impiden el contacto del tubo de presión con el tubo de calandria.

Los tubos de presión deben soportar condiciones en el reactor de lo más severas: alta actividad neutrónica, gamma y beta, temperaturas relativamente altas, tensiones debidas a la presión de fluido, y corrosión a partir del sistema de transporte del agua pesada. Deben soportar el peso del elemento combustible, resistir el deterioro por el medio ambiente del reactor, el desgaste superficial producido durante el cambio de los elementos combustibles, y a la vez ser transparentes a los neutrones. Los materiales que cumplen estas especificaciones son en general aleaciones diluidas de Zr, que tiene estructura hexagonal a las temperaturas de operación del reactor. Esta estructura cristalina hace que el Zr presente anisotropía en sus propiedades. Esta anisotropía se hace evidente en los tubos de presión, dado que la resistencia de cada grano individual varía con la dirección y durante la fabricación del tubo, ello provoca la alineación de los granos en orientaciones preferenciales (textura).

Como resultado del servicio prolongado de los tubos de presión en el núcleo del reactor, ocurren cambios significativos en los mismos en tres aspectos fundamentales: Cambio de propiedades mecánicas, cambios dimensionales, corrosión.

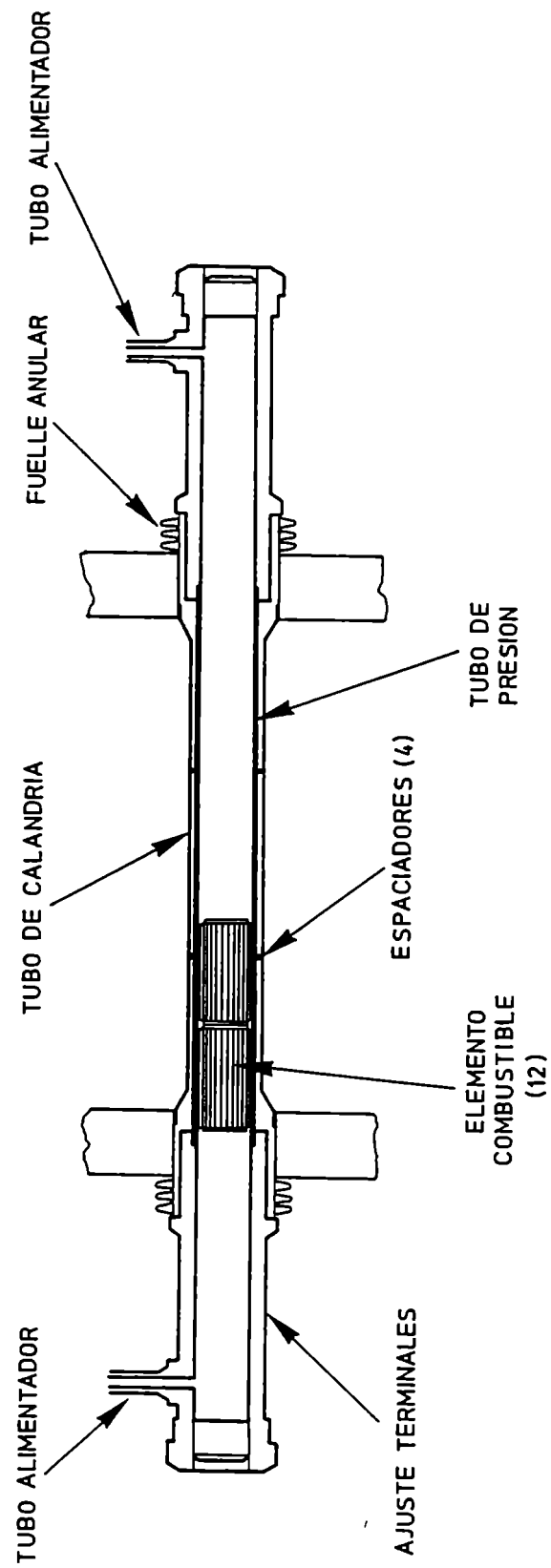


Figura 3.2: Esquema de un canal combustible en un reactor CANDU

El parámetro responsable de los cambios en las propiedades mecánicas es el flujo neutrónico. Los neutrones que intervienen en estos cambios son los rápidos ($E > 500\text{eV}$), mientras que los térmicos ($E < 500\text{eV}$) son los que causan las reacciones de fisión en el combustible. Durante la irradiación se crean defectos cristalinos que aumentan la resistencia de la aleación pero reducen su ductilidad. No disminuye la capacidad de las aleaciones de Zr de deformar plásticamente en forma local. Los tubos de presión de aleaciones de Zr pueden así, después de una breve estadía en servicio, resistir cargas mayores (por tiempos cortos), que lo que resistían inmediatamente después de elaborados.

Los cambios dimensionales que ocurren en los tubos de presión resultan del movimiento de defectos cristalinos en el metal. Estos movimientos ocurren en direcciones preferenciales en la red, debido a la naturaleza anisotrópica del tubo, y dan lugar a cambios dimensionales diferenciales en las direcciones mayores del tubo. Los defectos se generan durante la fabricación del tubo y también durante el servicio por tensiones y por bombardeo de neutrones rápidos, en tanto que la movilidad de los defectos está determinada principalmente por la temperatura y las tensiones. Se denomina termofluencia (creep térmico), a los cambios dimensionales graduales debidos al movimiento de defectos cristalinos a partir de cargas aplicadas. Tanto la creación de defectos como el movimiento de los mismos por las tensiones aplicadas, puede aumentar debido al bombardeo neutrónico (neutron enhanced creep). Los defectos también pueden moverse debido al efecto de la irradiación misma, sin necesidad de que haya tensiones aplicadas. En este caso los cambios dimensionales producidos, o crecimiento por irradiación, dependen de la temperatura, aspectos del material, y del flujo de neutrones. El efecto sobre los tubos es: la expansión diametral ocurre primordialmente por creep aumentado por irradiación, debido a la tensión circunferencial. La elongación de los tubos se produce como crecimiento por irradiación, independiente de la presión hidráulica de los tubos. El combado de los tubos resulta de creep aumentado por irradiación, a partir de tensiones de flexión originadas en el peso del combustible y del sistema refrigerante.

Si se comparan las propiedades mecánicas y de estabilidad dimensional del Zr-2.5% peso Nb con las del Zry-2, se ve que son bastante parecidas, siendo ambas aleaciones aptas para los tubos de presión. La diferencia fundamental es en el comportamiento frente a la corrosión y absorción de hidrógeno.

El contacto con el sistema refrigerante (agua pesada), hace que las aleaciones de Zr se corroan por una reacción química que en su forma más simple se puede expresar



La corrosión u oxidación sobre un período de 30 años (vida útil esperada del tubo), podría producir una capa de unos 400 micrones de espesor en Zry-2 y de sólo 100 micrones en Zr-2.5% Nb, suponiendo que la velocidad de oxidación sea uniforme y que no se produzca descamado del óxido. Ambos valores estarían dentro de las especificaciones. Sin embargo, la parte más complicada de la reacción química tiene que ver con el deuterio liberado en la ecuación (3.3). Parte del deuterio será absorbido por el metal, y parte pasará al sistema refrigerante. Dado que el deuterio es químicamente idéntico al hidrógeno, el proceso de ingreso del mismo en el metal se llama también hidrurado. La masa total de hidrógeno absorbido es función del espesor total de óxido formado, aunque también puede medirse por análisis químico. Se define como captación porcentual de hidrógeno a la fracción porcentual de hidrógeno que penetra en el metal. Esta captación está determinada por la química del agua pesada, el espesor y características del óxido y la composición de la aleación. Si las condiciones del agua son oxidantes, se produce la corrosión del Zry-2 a velocidad alta, pero la captación de hidrógeno es baja. Si las condiciones son reductoras, la velocidad de corrosión del Zry-2 es baja, pero la captación es relativamente alta. Además, los óxidos gruesos de Zry-2 se corroen a velocidades mayores en un flujo de neutrones que los óxidos finos. El comportamiento de los óxidos gruesos es diferente en distintas aleaciones.

Los óxidos finos ($< 20 \mu\text{m}$) de Zry-2 en condiciones reductoras del agua, captan entre el 30 y el 50% del hidrógeno liberado. En las mismas condiciones la captación del Zr-2.5% Nb es de 5%. Los tubos de Zry-2 absorben mucho más hidrógeno que los de Zr-2.5% Nb. Esto fue comprobado tanto en experiencias de laboratorio como en el reactor. Si bien el motivo de esta diferencia no está aún dilucidado, la explicación más plausible es que la captación de hidrógeno aumenta con la presencia de precipitados en el Zry-2. Se piensa que estas partículas actúan como sitios de reducción catódica de los iones de hidrógeno, facilitando al mismo tiempo la absorción del mismo por el material base. El Zr-2.5% Nb, estaría en principio libre de precipitados. En el caso de óxidos gruesos de Zry-2,

de más de 50 μm , en condiciones reductoras, la captación superaría el 50%. La teoría es que en los poros de los óxidos gruesos, se desarrolla una química del agua localizada, de modo que se dan las peores condiciones de la química reductora y oxidante. En los tubos de Zr-2.5% Nb no se han encontrado, ni aún en servicio, óxidos más gruesos que 20 μm , y aún con óxidos de este valor no se ha notado un incremento en la captación de hidrógeno.

En los tubos de ambas aleaciones, con química reductora, en los cinco primeros años de operación del reactor, la velocidad de corrosión es similar, y luego comienza el cambio. La velocidad de corrosión del Zry-2 aumenta abruptamente, en tanto que en Zr-2.5% Nb la velocidad se mantiene por lo menos nueve años más. Tendencias similares se observan con la captación de hidrógeno.

Los tubos de presión contienen normalmente 5 a 15 ppm en peso de hidrógeno cuando son instalados en el reactor. Luego de 30 años de funcionamiento se predicen 1000 ppm para el Zry-2 y 45 ppm para el Zr-2.5% Nb. Esto implicaría severa fragilización inducida por hidrógeno para los primeros y estabilidad y solidez estructural para los segundos.

La solubilidad del hidrógeno en Zr es casi nula hasta los 100 °C. El exceso de hidrógeno precipita en la forma de pequeñas plateletas de hidruro de Zr, con fórmula aproximada ZrH_2 . Por encima de los 180 °C la solubilidad aumenta rápidamente.

Cuando el hidrógeno está en solución, puede ser conducido en ciertas direcciones dentro de la aleación bajo la acción de ciertos gradientes. En las condiciones de operación, el más importante es el gradiente térmico, un fenómeno que lleva a la creación de zonas con hidruros en las superficies exteriores de los tubos de presión. El movimiento del hidrógeno debido a un gradiente de tensiones produjo ya el fenómeno de fractura inducida por hidruración retardada en tubos de Zr-2.5% Nb en las Centrales Pickering Unit 3 y 4 en 1974 y en Bruce A en 1982. Estos tubos habían sido instalados con un proceso de rolado que dejó niveles altos de tensiones internas cerca del final de la sección rolada. Las altas tensiones produjeron la migración del hidrógeno y la precipitación de hidruros, los que se fracturaron bajo el campo de tensiones durante la parada de la central.

El hidrógeno ingresa al tubo por tres vías: la pared interna (por el fenómeno de corrosión por el agua pesada), por los end fittings (corrosión bajo tensiones), o por la pared externa (por contaminación del gas anular). A partir de su ingreso, el hidrógeno difunde debido al gradiente de

concentración.

Si se produce contacto en algún punto entre el tubo de presión, que está a 300 °C, con el tubo de calandria, cuya temperatura es mucho menor, aparece en el material del tubo un gradiente térmico, que puede provocar la difusión del hidrógeno hacia esa zona hasta niveles de sobresaturación, produciéndose la precipitación de hidruros.

La orientación de las plaquetas de hidruros depende de tres factores: orientación preferencial de los granos del tubo; dirección de las tensiones residuales; nivel y tipo de tensiones aplicadas cuando el hidruro precipita.

En ausencia de otros factores, una plaqueta de hidruro tenderá a precipitar paralela a los planos basales de los granos hexagonales de Zr o sus soluciones diluidas. Dado que la textura de los tubos es tal que la mayoría de los granos tiene el plano basal contenido en un plano radial-axial del tubo, éste será el plano de precipitación. Las tensiones del trabajado en frío impuestas a los tubos aseguran sin embargo que los hidruros están en el plano circunferencial, paralelo a las superficies de los tubos de presión. Esta es la orientación deseada, pues en condiciones de operación, de iniciarse una fisura, está en condiciones desfavorables de progresar, debido a la presión hidrostática en el interior del tubo. Los tubos de Zr-2.5% Nb se comportan mejor que los de Zry-2 en cuanto a la orientación de hidruros.

De todo lo antedicho, se puede resumir que la aleación Zr-2.5% Nb reemplazó al Zry-2 en los tubos de presión de las centrales tipo CANDU, por sus mejores propiedades frente a la captación de hidrógeno.

La Fig. 3.3 muestra la ruta de fabricación de los tubos de presión de Zr-2.5% Nb y la Fig. 3.4 muestra una micrografía de microscopio electrónico de transmisión del material de un tubo de presión. La microestructura consiste en granos alargados y achatados de la fase α , hexagonal compacta (hcp), y placas delgadas de la fase β de estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc). Los granos de la fase α contienen gran cantidad de dislocaciones producidas por la deformación en frío, que es la última etapa de fabricación. Los granos α son elongados en la dirección longitudinal de los tubos. Su espesor es de unos 0.25 a 0.75 μm , su ancho en la dirección circunferencial es de unos 7 μm y su largo de unos 35 μm . El contenido de H después del proceso de fabricación es de

RUTA DE FABRICACION DE LOS TUBOS DE PRESION

LINGOTE
DOBLE FUSION EN HORNO DE ARCO

FORJA A BARRA CIRCULAR

FABRICACION DE TOCHOS AGUJERADOS (BILLETS)

ENVAINADO DE TOCHOS EN ACERO Y COBRE

EXTRUSION DE LOS TOCHOS EN CALIENTE (850°C)

DISOLUCION DEL ENVAINADO DE ACERO Y COBRE

ARENADO DEL INTERIOR Y PULIDO DE BANDA DEL EXTERIOR DEL TUBO

TREFILADO EN FRIO DE 10 A 15%

ARENADO DEL INTERIOR Y PULIDO DEL EXTERIOR DEL TUBO

TREFILADO EN FRIO DE 10 A 15%

ARENADO DEL INTERIOR Y PULIDO DEL EXTERIOR

RELEVADO DE TENSIONES EN AUTOCLAVE A 400°C, DURANTE 72 HORAS PARA
Zr-2, Y 24 HORAS PARA Zr-2,5% Nb.

Figura 3.3: Ruta de fabricación de un tubo de presión [CRE85]



Figura 3.4: Microestructura de la aleación de los tubos de presión [CHE74].

unos 7-10 ppm. Existe una pequeña cantidad de placas de hidruros, orientados en forma paralela a la dirección circunferencial. Normalmente no se observan hidruros apartados más de 10° de esta dirección.

3.3 Precipitación e Identificación de Carburos en una Aleación Zr-2.5%peso Nb

3.3.1 Introducción

Los carburos fueron estudiados previamente en Zr y aleaciones de Zr (por ejemplo Zry-2, Zry-4), y su presencia fue correlacionada con el comportamiento mecánico, de oxidación y de corrosión de estos materiales [COX60, FON62, COO88]. Lo mismo podría ocurrir en las aleaciones de Zr-Nb y esto muestra la importancia de estudiar carburos en estas aleaciones.

En este trabajo se estudió la precipitación de carburos en una aleación Zr-2.5%peso Nb [PIO90]. Esta aleación es usada en los reactores nucleares CANDU-PHW, como material de partida de los tubos de presión, como hemos detallado en la sección 3.2.

Tanto el Zr como el Nb, que son metales de transición de los grupos IV y V de la Tabla Periódica, son conocidos como muy buenos formadores de carburos dado que los carburos de Zr y Nb están entre los más estables y refractarios, como vimos en la sección 1.1.

Las Figs. 3.5 y 3.6 muestran los diagramas de fases Zr-C y Nb-C [MAS86,SMI87]. En el sistema

Zr-C sólo existe un carburo con estructura de $ClNa$ (cF8), y con un grado considerable de no estequiometría. Por otra parte el Nb presenta también un carburo con menos carbono, el Nb_2C con estructura hexagonal, además del carburo cúbico (cF8) NbC y del carburo trigonal Nb_3C_2 (Ver también Tablas 1.1 y 3.4).

Tabla 3.4. Propiedades de los carburos de Zr y Nb [GOL67, MAS86, SMI87].

Carburo	Parámetros de red (nm)	Densidad (g/cm^3)	Punto de Fusión ($^{\circ}C$)	Calor de Formación * (kJ/g)
ZrC	a = 0.46983 en $ZrC_{0.95}$	6.572 en $ZrC_{0.98}$	3427	-201
	a = 0.46910 en $ZrC_{0.55}$	6.294 en $ZrC_{0.55}$		
Nb_2C	a = 0.3127 c = 0.4972	7.796	3080	-188
NbC	a = 0.47070 en $NbC_{0.99}$	7.788 en $NbC_{0.99}$	3600	-138
	a = 0.44318 en $NbC_{0.77}$	7.716 en $NbC_{0.785}$		

* a temperatura ambiente y presión de 1 atm.

La Fig. 3.1 muestra el diagrama de fases Zr-Nb [ABR82]. Sólo existen en la literatura cortes isotérmicos del sistema Zr-Nb-C, como el de la Fig. 3.7 [HOL84].

En nuestra aleación no se espera la presencia de carburos dobles como el M_6C , tan importantes en las aleaciones de Fe, como vimos en el Capítulo 2, debido a la ubicación particular del Zr y del Nb en la Tabla Periódica. (Ver Fig. 1.3).

Los carburos se obtuvieron luego de un procedimiento consistente en tres etapas: 1) Evaporación en vacío de carbono sobre las muestras de Zr-Nb. 2) Recocidos de difusión a una temperatura en el campo β -(Zr,Nb). 3) Recocido de precipitación a temperatura menor, en el campo α -(Zr, Nb) o en el campo $(\alpha + \beta)$ -(Zr, Nb).

Los carburos fueron luego identificados con microscopía electrónica de barrido, análisis con microsonda electrónica y difracción de rayos X.

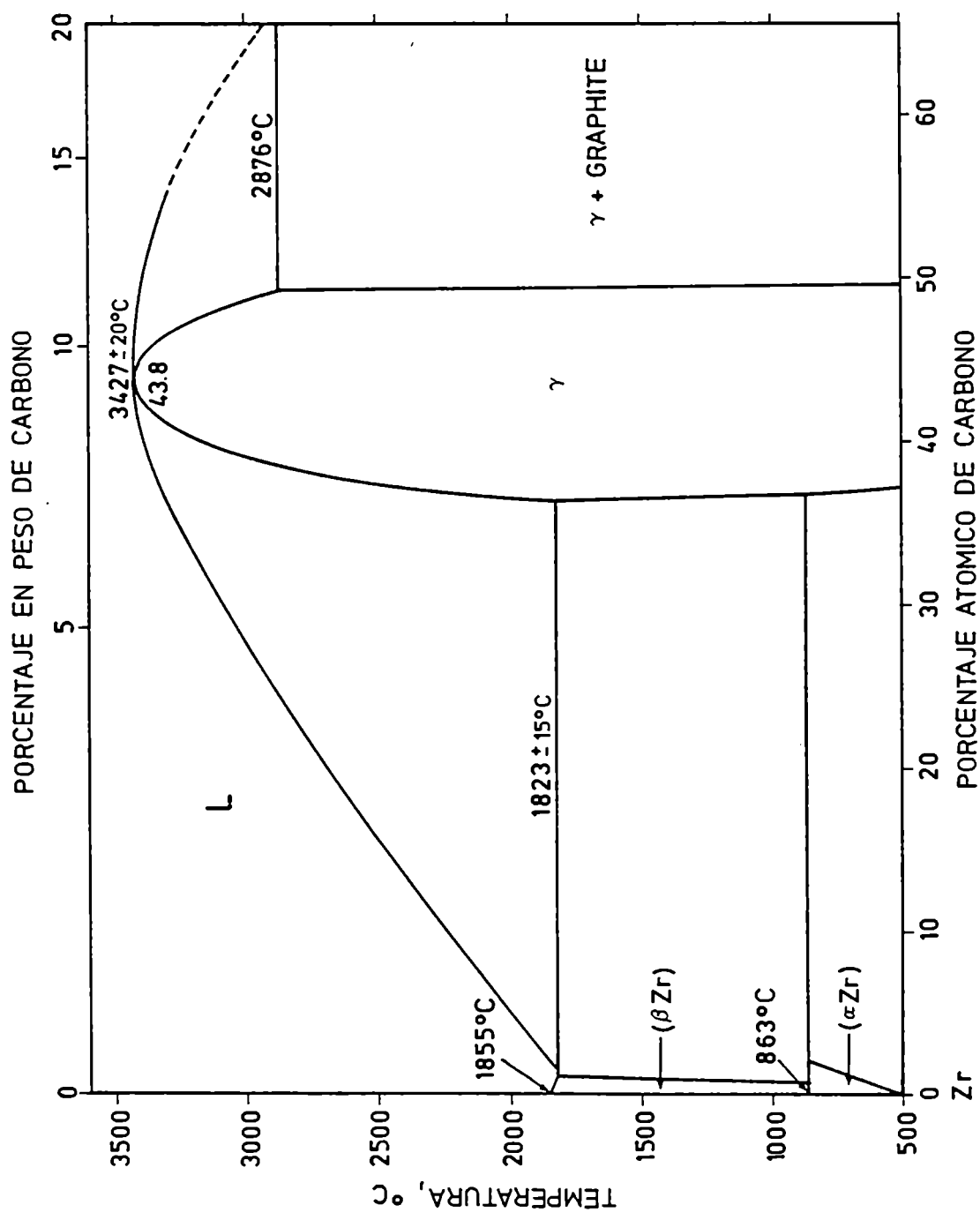


Figura 3.5: Diagrama de Equilibrio Zr-C [MAS86]

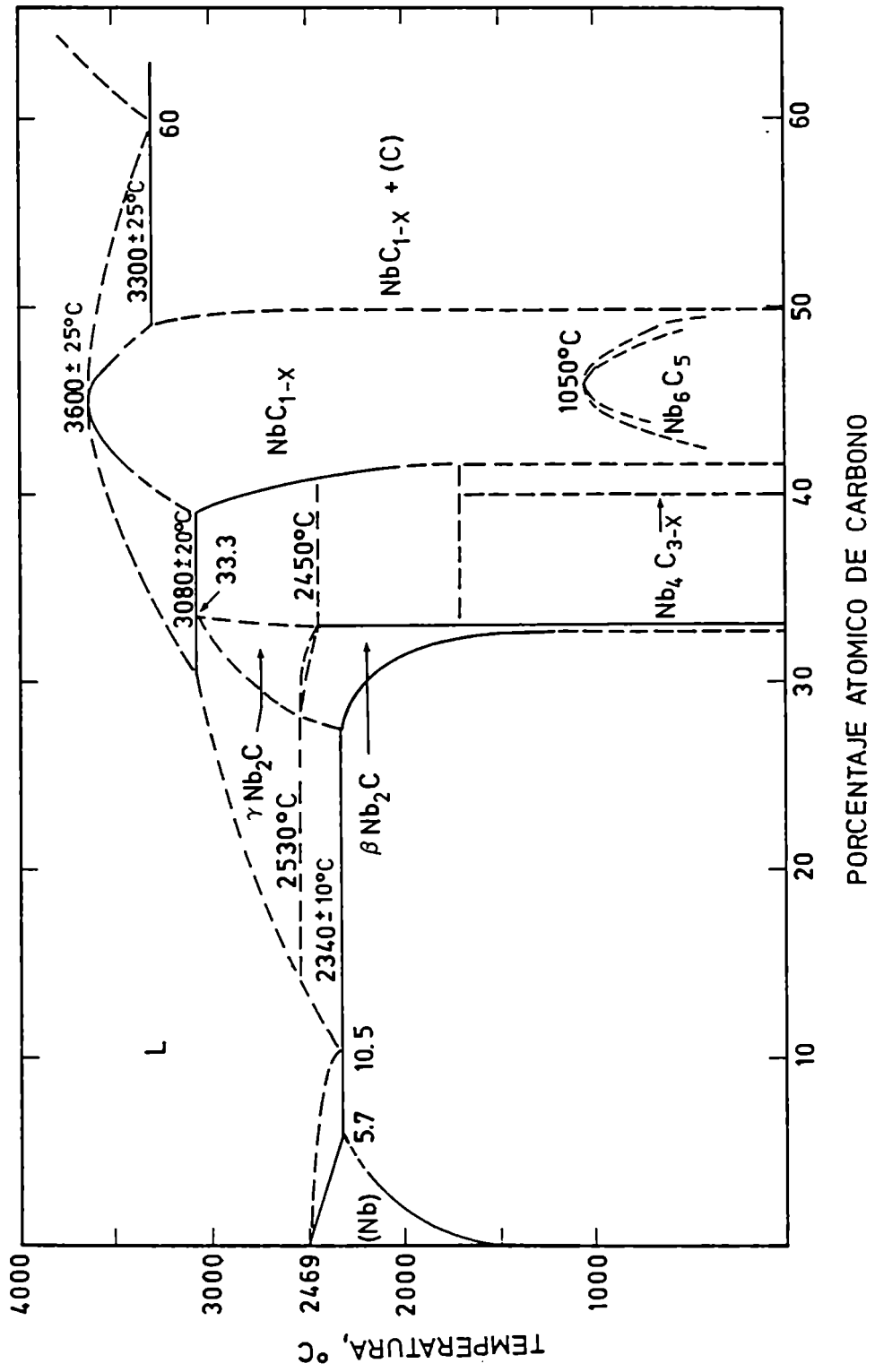


Figura 3.6: Diagrama de Equilibrio Nb-C [SMI87]

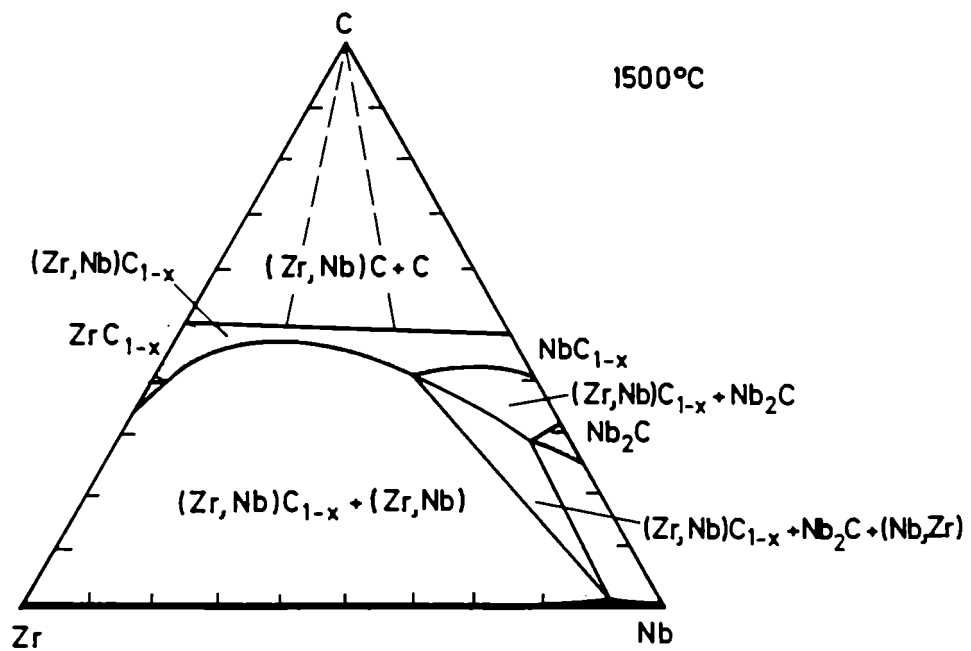


Figura 3.7: Corte a 1500 °C del diagrama Zr-Nb-C [HOL84]

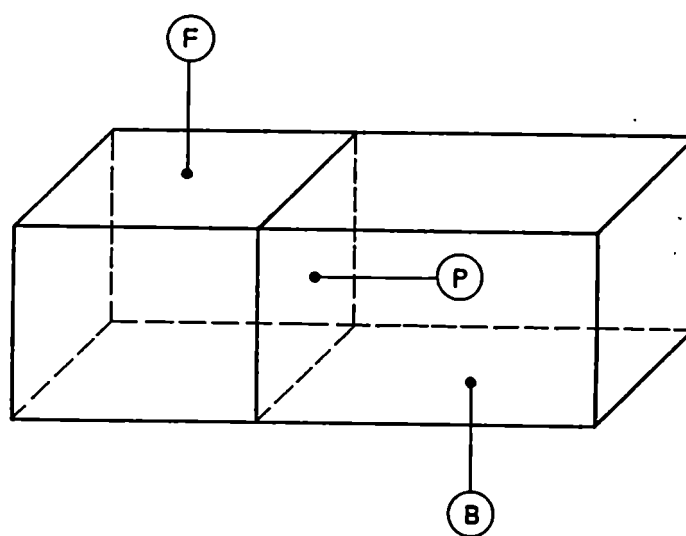


Figura 3.8: Esquema de una muestra. F: Cara anterior, donde se depositó el C. B: Cara posterior. P: Cara transversal.

3.3.2 Procedimiento Experimental

La aleación Zr-2.5% peso Nb fue preparada por Wah Chang como chapas laminadas en frío y liberada de tensiones de 1 mm de espesor. A partir de allí, se prepararon dos muestras, según el procedimiento descrito en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Preparación de las muestras.

Muestra	Area (cm^2)	Peso (g)	Depósito de carbono (g)	carbono (μm)	Difusión ($^{\circ}C$)	(s)	Precipitación ($^{\circ}C$)	(s)
1	2.22	1.43844	1.1×10^{-5}	0.22	1125.	360	555.	2246400 *
2	2.11	1.36297	2.0×10^{-5}	0.42	1137.	1380	716.	56880 *

* Templado en agua a $0^{\circ}C$.

Se evaporó grafito de pureza espectral sobre una cara pulida de cada muestra. (F en la Fig. 3.8). El espesor de la capa de carbono fue evaluado usando la diferencia de pesos y la densidad normal de grafito ($\delta = 2.26g/cm^3$).

Los recocidos se realizaron en hornos Chevenard - Joumier con $\Delta T = \pm 1^\circ \text{C}$. Las muestras fueron envueltas en láminas de Ta de alta pureza y selladas en tubos de cuarzo con ligera sobrepresión de Ar de alta pureza.

Luego de los recocidos de precipitación las muestras fueron seccionadas a través del plano notado con P en la Fig. 3.8, y cada cara transversal P fue preparada para observación en el microscopio electrónico de barrido. Dicha cara fue pulida con papel esmeril hasta el grado 600, y luego con pasta de diamante de 7μ , 3μ y 1μ y finalmente atacada químicamente con una solución de $45\text{mlH}_2\text{O}$ 45mlHNO_3 10mlHF . Esta solución demostró ser adecuada para revelar la estructura Zr-Nb, y cuando se la diluía hasta el 20% en agua, sólo se revelaban los carburos. Otras soluciones también fueron probadas con éxito, como las que está en la leyenda de la Fig. 3.13.

Las partículas de carburo fueron también detectadas, identificadas y analizadas sobre la cara P por medio de mediciones de microsonda electrónica. Se usó una microsonda Cameca SX - 50 equipada con cristales monocromadores. La detección del carbono fue esencial para identificar las partículas de carburo con diámetro variando entre 0.5 y $1.5\ \mu\text{m}$. El análisis semicuantitativo se realizó usando patrones puros de Zr, Nb y C (diamante) y el método standard de corrección ZAF [HEI81]. Las mediciones del contenido de carbono fueron realizadas con un cristal ODPB usando ventanas Bioden para el contador proporcional de argón metano, y para separar la columna de electrones del espectrómetro. Las muestras fueron preparadas como para la observación con el microscopio electrónico de barrido, excepto que un ataque con 45% ácido láctico, 45% HNO_3 , 10% HF demostró ser mejor. No se realizó evaporación de Au sobre las muestras previamente a la observación. El potencial de aceleración fue de 15 kV. La posición de los cristales monocromadores para las mediciones de fondo se decidió de acuerdo a los espectros obtenidos a partir de los patrones.

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron a partir de las caras F y B (Fig. 3.8) de cada muestra con la radiación K_α del Cu.

3.3.3 Cálculo

Se supuso que la formación de carburos estaba completamente regulada por la difusión de los átomos de carbono en la aleación (Zr,Nb). Los parámetros de difusión, tanto en la fase α -(Zr,Nb) como en la fase β -(Zr,Nb) se aproximaron por aquéllos en Zr puro [ZOT79,AND66,AGA75]. A partir de trabajos previos [HER87A,HOO87] se esperaba que estos valores serían un límite superior para los verdaderos coeficientes de difusión, y que las diferencias no serían superiores al 30%. Esto afectaría las distancias de difusión en un 10%, lo cual es para nuestros propósitos una buena aproximación.

La Tabla 3.6 muestra los parámetros de difusión del carbono en α -Zr y en β -Zr, y los coeficientes de difusión a temperaturas consideradas en la Tabla 3.5.

Tabla 3.6. Difusividad del carbono en Zr [ZOT79,AND66].

Matriz	D_j (m^2/s)	Q (kJ/mol)	T (K)	D_j^T (m^2/s)
α -Zr	3.51×10^{-9}	128.5	828	2.74×10^{-17}
			989	5.72×10^{-16}
			989	1.10×10^{-13}
β -Zr	3.57×10^{-6}	143.2	1398	1.60×10^{-11}
			1410	1.77×10^{-11}

j es α ó β

La duración de los recocidos de difusión fue tal que se obtuviera una región con muchos carburos y que pudiera ser fácilmente observable con el microscopio electrónico de barrido ($\approx 100\mu m$).

Como se ve en la Tabla 3.5, la capa de carbono fue suficientemente delgada como para considerar la solución gaussiana para el perfil de concentración luego del recocido de difusión. Entonces, considerando que el 68% del depósito de carbono se distribuye en una capa de espesor $(2D_j t)^{\frac{1}{2}}$ el porcentaje en peso promedio de carbono en dicha capa sería

$$Wt\%C \approx \frac{0.68 \times W_C \times d \times 100}{W_s (2D_j t)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.4)$$

donde d: espesor de la muestra, W_C : peso del depósito total de carbono, W_s : peso de la muestra, D_j^T : coeficiente de difusión del carbono en β -Zr a temperatura T, t: duración del recocido de difusión, $(D_j^T t)^{\frac{1}{2}}$: profundidad de difusión.

En (3.4) las variables que podemos controlar son D^j (variando la temperatura), t y W_C . La temperatura fue elegida en el rango de la fase β -(Zr.Nb), donde la difusión del carbono es más rápida (Tabla 3.6), y de acuerdo a la disponibilidad experimental. El tiempo de difusión fue elegido como para obtener profundidades de difusión de unos 100 μm , adecuados para observaciones ulteriores en el microscopio electrónico de barrido. W_C fue elegida de tal modo de que la sobresaturación de carbono en la capa fuera suficientemente alta.

Poniendo $d = 1$ mm, y tomando W_C, W_s, t y la temperatura de la Tabla 3.5 las profundidades de difusión fueron 76 μm para la muestra 1 y 156 μm para la muestra 2.

Por razones de simplicidad sólo analizaremos en detalle la precipitación de carburos en α -Zr. Debido al bajo contenido de Nb se propone un sistema pseudobinario ((Zr.Nb)-C), donde el Nb entra en cada fase sólo en solución sólida. A 555 °C sólo se espera un 0.55% de β -Nb, y de esta cantidad sólo una parte mínima precipitaria como Nb_2C , probablemente dispersa en partículas muy finas. De este modo sólo se espera que precipiten partículas de ZrC en la matriz α . Debe entenderse que tanto el carburo como la matriz α disuelven Nb. La habilidad del ZrC para disolver Nb proviene de la existencia del carburo NbC, isomorfo, también de estructura NaCl (cF8), y con parámetro de red muy similar al ZrC (Tabla 3.4).

Propusimos para la precipitación de las partículas de ZrC en la matriz α un mecanismo gobernado por la difusión del carbono. Para este tipo de procesos el radio instantáneo puede ser estimado por una expresión similar a la (1.16), que se deducía suponiendo flujo estacionario y transformación controlada por difusión a largo alcance [HIL76]

$$r^2(t) = \frac{2D^\alpha \Delta X V_m^\gamma}{(X^\gamma - X^{\alpha/\gamma})V_m^\alpha} t \quad (3.5)$$

donde α : matriz, γ carburo, X^γ : fracción molar de carbono en γ , $X^{\alpha/\gamma}$: fracción molar de carbono en el borde de interfase α/γ , ΔX : diferencia de fracción molar entre la solución sobresaturada a grandes distancias de γ y el borde de interfase, D^α : coeficiente de difusión de carbono en α -Zr a temperatura T , V_m^j : volumen molar de la fase j , t : duración del recocido de precipitación.

La expresión (3.5) significa que el crecimiento de la partícula depende de la llegada de átomos de carbono de regiones cada vez más distantes. Es una solución aproximada porque supone que el

arreglo geométrico ha estado establecido desde un tiempo muy largo, de tal modo que se alcanzó la difusión de estado estacionario. Sin embargo se espera que exista acuerdo con los resultados experimentales al menos en el orden de magnitud.

Las temperaturas de los recocidos de precipitación se eligieron de modo de estudiar la ocurrencia de precipitación de carburos en la fase α del (Zr,Nb) (muestra 1) y en la estructura bifásica α -(Zr,Nb) + β -(Zr,Nb) (muestra 2). La duración se eligió de modo que las partículas de carburo resultantes pudiera ser fácilmente detectables y analizables con la microsonda electrónica ($\phi \geq 1\mu m$). Los valores de D^{α} para las temperaturas elegidas están en la Tabla 3.6; $X^{\alpha/\gamma}$ fue considerado nulo, ya que la matriz se empobrece en carbono alrededor del carburo que se está formando. X^{γ} fue considerado 0.37 a partir del diagrama de fases Zr-C (Fig 3.5). ΔX , calculado a partir de $W_i\%C$ fue 0.04. Los volúmenes molares fueron calculados a partir de la densidad de cada fase y los pesos atómicos de los elementos, y fueron $V_m^{\alpha} = 14.1cm^3$, $V_m^{\gamma} = 9.8cm^3$. Se despreció la variación de los volúmenes molares con la temperatura. Los radios calculados de las partículas precipitadas fueron $0.9 \times 10^{-4} cm$ y $0.6 \times 10^{-4} cm$ para las muestras 1 y 2 respectivamente.

3.3.4 Resultados y Discusión

3.3.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Las Figs 3.9 a 3.11 son micrografías ópticas y electrónicas de la muestra 1, y muestran carburos cuyos diámetros varían entre 0.5 y 1.5 μm . Estos carburos aparecen como partículas más brillantes. También se revela débilmente la estructura subyacente del Zr-Nb.

La morfología de la fase β transformada aparece como estructura Widmanstätten tipo tejido de canasta cerca de la cara F, donde se había depositado el carbono, y estructura Widmanstätten tipo placas paralelas en el borde opuesto. Esto indica que durante el recocido a 555 °C, la nucleación de las placas α y los carburos fueron fenómenos conectados. De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, las placas fueron esencialmente α -Zr. Las partículas brillantes fueron identificadas como $(Zr,Nb)C_{1-x}$ con la microsonda electrónica.

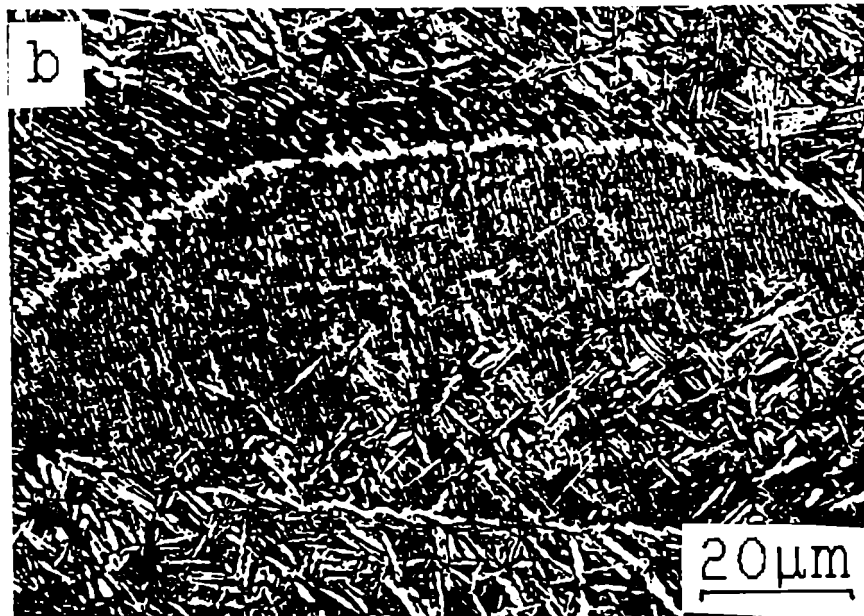
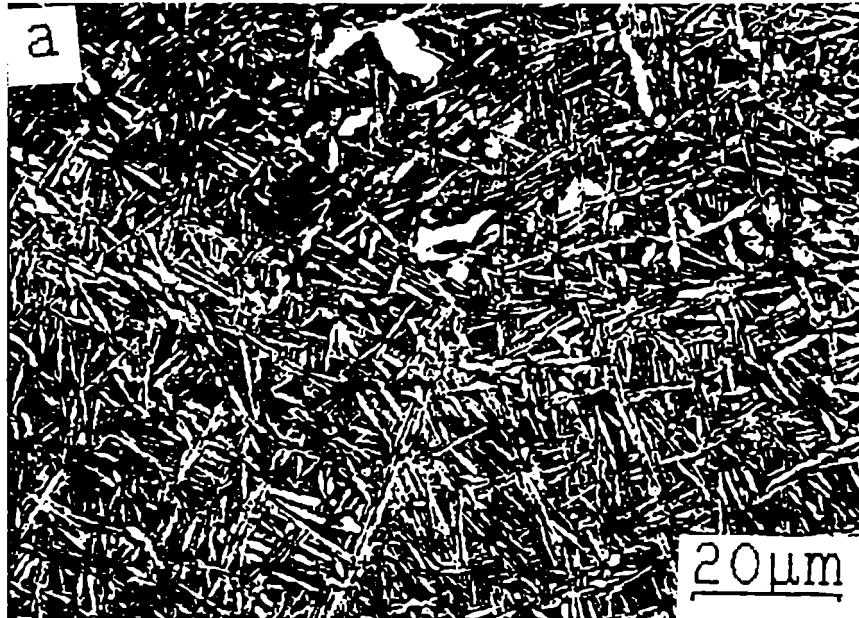


Figura 3.9: Micrografías ópticas de la cara P de la muestra 1. a) Cerca de la cara F: Las placas α que aparecen claras presentan una estructura tipo tejido de canasta. b) Cerca de la cara B: Las placas α están más orientadas.

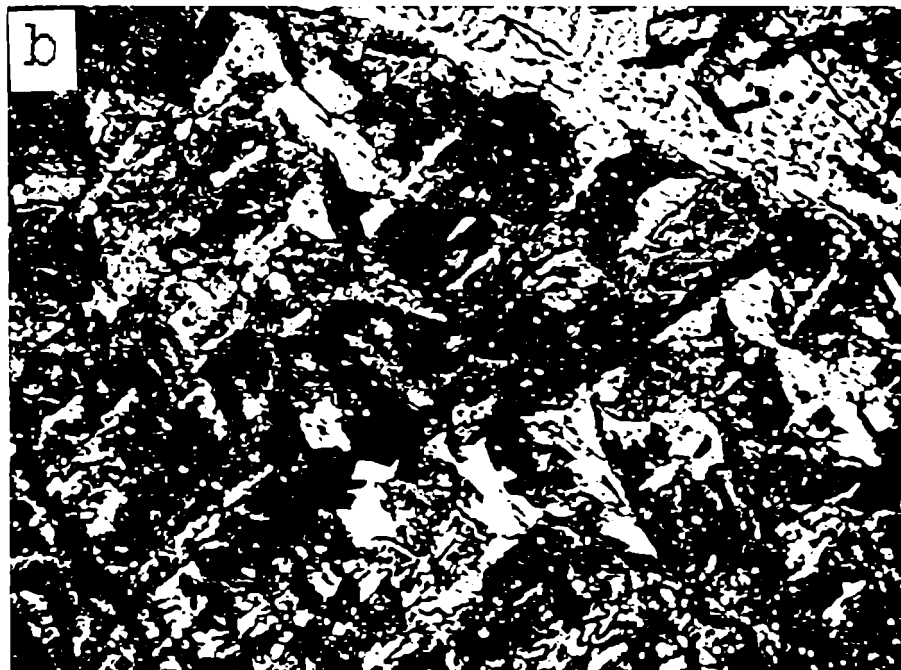


Figura 3.10: Micrografías ópticas de la cara P de la muestra 1, con luz polarizada. $M=1500X$. Se pueden ver los carburos como partículas brillantes. a) Cerca de la cara F. b) Cerca de la cara B.

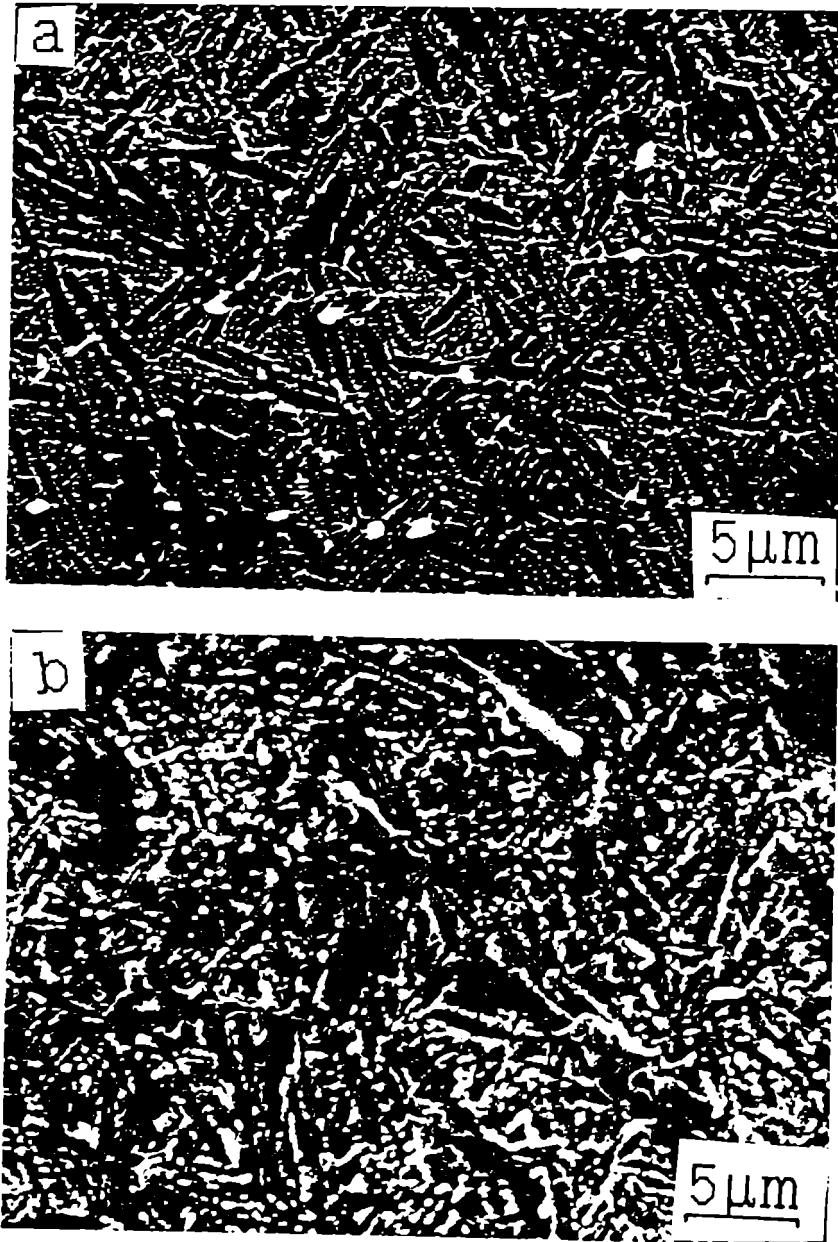


Figura 3.11: Micrografías SEM de la cara P de la muestra 1. Los carburos aparecen como partículas más brillantes. Las placas α que aparecen oscuras, están rodeadas por carburos y partículas que previamente fueron β . a) Cerca de la cara F los carburos son esféricos. b) Cerca de la cara B se ven algunos carburos alargados.

Los carburos se detectaron en todo el espesor de la muestra (1 mm) pero una densidad de ellos notablemente mayor se observó en los primeros 150 μm a partir de F, coherente con las profundidades de difusión calculadas con la expresión $\sqrt{D\beta t}$. Luego la densidad de carburos disminuyó para crecer nuevamente cerca del borde opuesto donde la formación de carburos fue incrementada por la difusión superficial de los átomos de carbono

Las Figs 3.12 y 3.13 muestran micrografías ópticas y electrónicas de la muestra 2. La estructura del Zr-Nb es en este caso bifásica. Durante el recocido a 716 °C la fase α ha nucleado y crecido preferencialmente a lo largo de los bordes β aunque también en el interior de los granos β . Cada borde β fue reemplazado por dos bordes de interfase $\alpha - \beta$ separadas por una capa delgada de fase α . Este proceso ha sido descrito en el Capítulo 1 (1.4.1.2.1).

En esta muestra los carburos estuvieron uniformemente distribuidos desde la cara F hasta la cara B. Esto es porque durante el proceso de precipitación a 716 °C los átomos de carbono continúan difundiendo dentro de la muestra a través de la fase α , a través de la fase β donde la difusión es más rápida, y especialmente a lo largo de los bordes de fase $\alpha - \beta$, como se vio para otros difundentes en la sección 1.4.1. Si utilizamos la expresión de Ha β ner (1.30), y suponemos que la permeación en interfases para el C es equivalente a la del Ni por ser ambos intersticiales, se espera una distribución uniforme de carburos.

El tamaño típico del diámetro medio fue de 0.5 μm .

La diferencia entre los radios medios medidos con los predichos por (3.5) es cerca de un factor 2, lo cual constituye un acuerdo razonable según las aproximaciones involucradas en nuestros cálculos.

3.3.4.2. Difracción de Rayos X

En las Tablas 3.7 y 3.8 comparamos los datos de difracción de rayos X obtenidos de estudios de las caras F y B de cada muestra (Fig. 3.8) con los datos de la literatura [JCP].

Tabla 3.7. Datos de difracción de rayos X. Muestra 1.

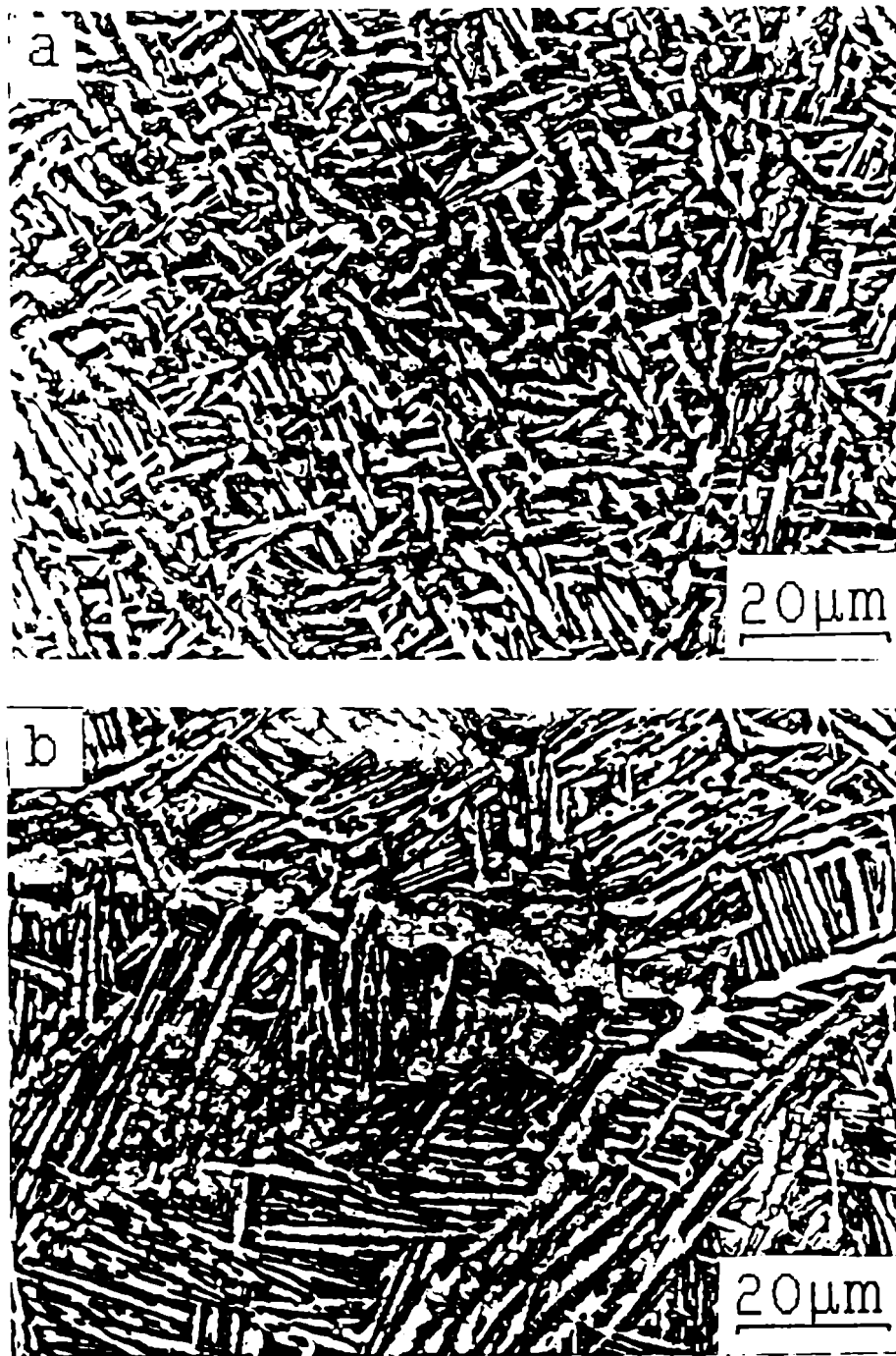


Figura 3.12: Micrografías ópticas de la cara P de la muestra 2. Las placas α que aparecen claras están rodeadas por regiones de fase β (o $(\beta - \omega)$) que aparecen oscuras. a) Cerca de la cara F las placas están orientadas al azar. b) Cerca de la cara B las placas α están más orientadas y emergen de los anteriores bordes de grano β . Dichos bordes han sido reemplazados por placas de fase α .

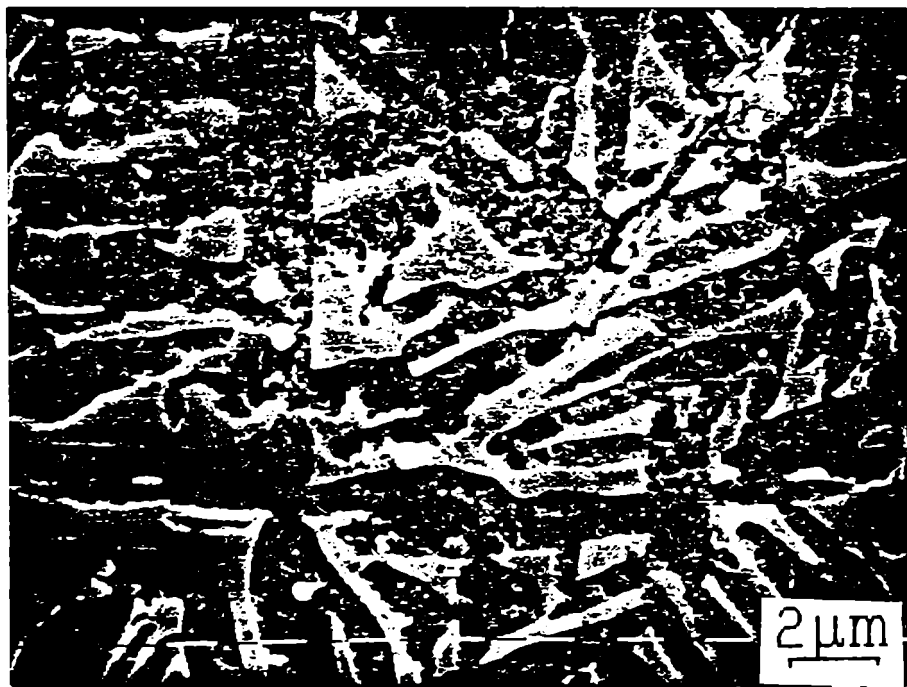


Figura 3.13: Micrografías SEM de la cara P de la muestra 2 mostrando algunos carburos como partículas brillantes inmersas en la estructura bifásica Zr-Nb. La fase α se ve más oscura y áspera. La fase que se ve más suave es la β templada desde la temperatura de precipitación. Solución de ataque: 50ml H_2O_2 , 25ml etanol, 25 ml HNO_3 , 0.2 ml HF.

Cara F		Cara B		Zr α (*)			ZrC(*)		
d_F (nm)	I_F (u.a.)	d_B (nm)	I_B (u.a.)	d (nm)	I (u.a.)	hkl	d (nm)	I (u.a.)	hkl
0.2796	43	0.2805	19	0.2798	33	100			
0.2702	65						0.2709	100	111
0.2578	37	0.2582	100	0.2573	32	002			
0.2461	100	0.2462	60	0.2459	100	101			
0.2344	33	0.2365	6				0.2346	82	200
0.1897	37	0.1899	17	0.1894	17	102			
0.1656	41						0.1659	62	220
0.1465	100	0.1464	55	0.1463	18	103			

(*): [JCP]

u.a.: unidades arbitrarias.

Los difractogramas correspondientes a la muestra 1 mostraron reflexiones de ZrC y α -Zr. La difracción de rayos $XK\alpha$ del Cu da información de una capa de aproximadamente 10 μm a partir de la superficie. En esta región la fracción de concentración en volumen de cada fase puede evaluarse usando el método de comparación directa [CUL36], dando 1/3 para $(Zr,Nb)C_{1-x}$ y 2/3 para α -(Zr,Nb).

Existen diferencias notables entre las intensidades publicadas y las obtenidas en este trabajo. Esto sería una indicación de efectos de textura. Las líneas de difracción de rayos X correspondientes a los carburos están corridas respecto de los valores publicados. Esto sería indicación de partículas distorsionadas o bien de cambios en la composición. Las diferencias en la intensidad y la posición de los picos son más importantes en la cara B de la muestra, donde algunos picos han incluso desaparecido. Parece razonable pensar que los carburos han crecido cerca de la cara B coherentemente con los granos de fase α texturados, y entonces lo han hecho en estado tensionado.

Los datos de difracción de rayos X de la muestra 2 (Tabla 3.8) muestran otros picos además de los correspondientes a α -(Zr,Nb) y $(Zr,Nb)C$. Estos picos presentan el patrón característico de las aleaciones que contienen tanto las fases β como ω [SIK82].

Cara F		Cara B		Zr α (*)			ZrC(*)		
d_F (nm)	I_F (u.a.)	d_B (nm)	I_B (u.a.)	d (nm)	I (u.a.)	hkl	d (nm)	I (u.a.)	hkl
0.2796	43	0.2805	19	0.2798	33	100			
0.2702	65						0.2709	100	111
0.2578	37	0.2582	100	0.2573	32	002			
0.2461	100	0.2462	60	0.2459	100	101			
0.2344	33	0.2365	6				0.2346	82	200
0.1897	37	0.1899	17	0.1894	17	102			
0.1656	41						0.1659	62	220
0.1465	100	0.1464	55	0.1463	18	103			

(*): [JCP]

u.a.: unidades arbitrarias.

Los difractogramas correspondientes a la muestra 1 mostraron reflexiones de ZrC y α -Zr. La difracción de rayos $X K\alpha$ del Cu da información de una capa de aproximadamente $10 \mu m$ a partir de la superficie. En esta región la fracción de concentración en volumen de cada fase puede evaluarse usando el método de comparación directa [CUL56], dando 1/3 para $(Zr, Nb)C_{1-x}$ y 2/3 para α -(Zr,Nb).

Existen diferencias notables entre las intensidades publicadas y las obtenidas en este trabajo. Esto sería una indicación de efectos de textura. Las líneas de difracción de rayos X correspondientes a los carburos están corridas respecto de los valores publicados. Esto sería indicación de partículas distorsionadas o bien de cambios en la composición. Las diferencias en la intensidad y la posición de los picos son más importantes en la cara B de la muestra, donde algunos picos han incluso desaparecido. Parece razonable pensar que los carburos han crecido cerca de la cara B coherentemente con los granos de fase α texturados, y entonces lo han hecho en estado tensionado.

Los datos de difracción de rayos X de la muestra 2 (Tabla 3.8) muestran otros picos además de los correspondientes a α -(Zr,Nb) y $(Zr, Nb)C$. Estos picos presentan el patrón característico de las aleaciones que contienen tanto las fases β como ω [SIK82].

Tabla 3.8. Datos de difracción de rayos X. Muestra 2.

Cara F		Cara B		α -Zr(*)			β -Zr(*)			ω -Zr(*)			ZrC(*)		
d_F (nm)	I_F (u.a.)	d_B (nm)	I_B (u.a.)	d (nm)	I (u.a.)	hkl	d (nm)	I (u.a.)	hkl	d (nm)	I (u.a.)	hkl	d (nm)	I (u.a.)	hkl
0.2801	35	0.2734	0.33	0.2798	33	100							0.2709	100	111
0.2710	75	0.2714	1												
0.2585	15	0.2574	100	0.2573	32	002									
0.2515	5	0.2514	14				0.2507	100	110	0.2527	100	101-110			
0.2461	100	0.2455	4										0.2346	82	200
0.2341	43														
0.1897	47	0.1893	7	0.1894	17	102									
0.1778	39	0.1774	1				0.1773	17	200	0.1792	40	201			
0.1656	47												0.1659	62	220
0.1616	54	0.1616	1	0.1616	17	110									
		0.1556	0.2							0.1566	20	002			
0.1464	93	0.1464	16	0.1463	18	103									
0.1451	34	0.1451	2				0.1447	33	211	0.1457	80	121-3003			
0.1412	12												0.1416	50	311
0.1399	4	0.1396	0.23	0.1399	3	200									
0.1369	31	0.1368	1	0.1368	18	112									
0.1351	50	0.1349	1	0.1350	12	201									

(*): JCPD

(u.a.) : unidades arbitrarias.

En la Fig 3.1 se indican los contenidos de Nb en la fase α ($< 0.6\%$) y en la fase β (12%), luego de un recocido suficientemente largo a 716°C . Estos valores valen cuando se alcanza el equilibrio. Nuestro tratamiento térmico a 716°C no fue suficientemente largo como para obtener la estructura de equilibrio ($\alpha + \beta$). Se vio en la sección 1.4.1.2.1 que se necesitaría un tiempo diez veces mayor para obtener condiciones de equilibrio. Los valores de contenido de Nb en nuestra fase β , a partir de mediciones con la microsonda electrónica, fueron menores que un 5% , más bajo aún que el 7% mínimo necesario para promover la transformación $\beta \rightarrow \omega$ por templado. Sin embargo, el agregado de átomos de carbono fue suficiente para promover la formación de la fase ω difusa.

Esta transformación de la fase β a la fase metaestable ω , pudo haber ocurrido durante el templado a partir de la estructura bifásica $\alpha - \beta$ y sin cambio de composición entre β y ω .

Los parámetros de red de los carburos obtenidos en el presente trabajo por medio del método de Cohen de cuadrados mínimos son (0.4679 ± 0.0002) nm y (0.4680 ± 0.0001) nm para las muestras 1

y 2 respectivamente. Estos valores corresponden a carburos situados en F. Ellos se comparan bien con datos de la literatura mostrados en la Tabla 3.4

3.3.4.3. Análisis con Microsonda Electrónica

Se obtuvieron resultados semicuantitativos para carburos analizados en la muestra 1. Se observó cierta dispersión en la composición medida debido a las dificultades inherentes a la determinación de composición de partículas pequeñas y cuando se analizan elementos livianos como el carbono. Como la matriz no contenía carbono, se consideraron más confiables aquellas mediciones con mayor contenido de carbono. Obtuvimos:

$$C \approx 35\%_{at.}; Nb \approx 2\%_{at.}; Zr \approx 63\%_{at.}$$

Estos valores son consistentes con el diagrama de equilibrio Zr-C si se considera (Zr + Nb) en lugar de Zr. Dado que la composición metálica de los carburos es en este caso Zr-3.1% peso Nb, los carburos son más ricos en Nb que la matriz α .

Se detectó un gran número de pequeñas partículas ($\phi < 1\mu m$) con $\approx 5\%$ peso Nb y sin carbono, pero estas partículas no pudieron ser identificadas. Se encontraban, junto con los carburos, rodeando las placas α . Es probable que fuera una fase α' , metaestable, de estructura muy similar a la α , pero de distinta composición, más parecida a la de la fase β , y que se produjo por la rápida transformación spinodal de la fase β al templar desde $1125^\circ C$ a $555^\circ C$. Este tipo de transformación fue descrito en las secciones 1.2.1 y 3.1.

Luo y Weatherly [LUO88], estudiaron con microscopía electrónica de transmisión la morfología, cristalografía, y naturaleza de los precipitados en una aleación Zr-2.5% Nb templada desde la fase β y envejecida hasta 240 horas a $500^\circ C$ o bien hasta 60 horas a $600^\circ C$. Encontraron que las partículas eran β_1 (β -Zr) o β_2 (β -Nb), siendo ambas fases ricas en Nb. Dado que el tratamiento térmico de la muestra 1 fue similar, es muy probable que las partículas ricas en Nb que hallamos sean β_1 . Con rayos X esta fase no fue detectada pues debe haber transformado martensiticamente a α' durante el enfriamiento desde la temperatura de precipitación y temperatura ambiente. En la muestra 2 el análisis con microsonda electrónica fue usado sólo para identificar los carburos por el alto contenido

de carbono.

3.3.5 Conclusiones

Se estudió la precipitación de carburos en una aleación Zr-Nb-C luego de tratamientos térmicos a 555 °C y 716 °C en dos muestras (1 y 2) de una aleación Zr-2.5% peso Nb. En dichas muestras se había difundido previamente a 1125 y 1137 °C respectivamente una delgada capa de carbono evaporada en vacío sobre una cara pulida.

Los carburos fueron identificados por microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y análisis de microsonda electrónica. Se identificaron también otras fases presentes a temperatura ambiente. Los carburos aparecieron en las imágenes de microscopio electrónico de barrido como partículas brillantes, dispersas en todo el espesor de la muestra (1 mm), pero en la muestra 1 hubo una densidad más alta de partículas en una región de 150 μm de espesor a partir de la cara donde se había depositado el carbono. Los carburos eran partículas esféricas con diámetros variando entre 0.5 y 1.5 μm cerca del borde rico en carbono y más irregulares, con forma de banana cerca del borde opuesto. La estructura subyacente del Zr-Nb, fue de placas tipo tejido de canasta o placas paralelas, respectivamente, cerca de cada borde. Las imágenes de microscopio electrónico de barrido de la muestra 2 mostraron una distribución uniforme de carburos, con diámetros alrededor de 0.5 μm . La estructura Zr-Nb subyacente fue bifásica ($\alpha + \beta$), similar a la descrita en la sección 3.1.2.

La distribución de carburos puede explicarse por la difusividad del carbono en las fases e interfases presentes en cada muestra.

El tamaño de las partículas de carburo observadas puede ser ajustado razonablemente suponiendo que el proceso de crecimiento está controlado por la difusión de los átomos de carbono en la fase α .

Por difracción de rayos X las fases identificadas a temperatura ambiente fueron α -(Zr,Nb) y $(Zr, Nb)C_{1-x}$ en la muestra 1 y α -(Zr,Nb), ω -(Zr,Nb) difusa y $(Zr, Nb)C_{1-x}$ en la muestra 2. Los carburos hexagonales M_2C no fueron detectados en nuestro estudio.

Los carburos en las aleaciones de Zr-Nb podrían afectar sus propiedades y comportamiento. En este trabajo se encontraron algunas indicaciones de que las partículas de $(Zr, Nb)C_{1-x}$ pudieron

haber crecido con tensiones internas. El origen de estas tensiones y su implicancia en el comportamiento mecánico del material (iniciación de fracturas bajo ciertas condiciones) debería ser motivo de futuros estudios.

Referencias

- Aaron H.B., Fainstein D., y Kotler G.R., J. Appl.Phys., 41(1970)4404.
- Aaron H.B. y Weinberg F., Acta Metall. 20(1972)339.
- Abriata J.P. y Bolcich J.C., Bull.of Alloy Phase Diagr. 3(1982)34.
- Adda Y. y Philibert J., "La Diffusion dans les Solides", Bibliothèques des Sciences et Techniques Nucléaires, Paris (1966).
- Agarwala R.P. y Paul A.R., J. Nucl. Mater. 53(1975)25.
- Aldridge S.A. y Cheadle B.A., J. Nucl. Mater. 42(1972)32.
- Aleshin A.N., Aristov V. Yu. Bokshtein B.B. y Shvindlerman L.S., Phys. Status Solidi (a) 45(1978)359.
- Andrén H-O., Henjered A. y Nordén H., J. Mater. Sci. 15(1980)2365.
- Andrén H-O., Scripta Met. 15(1981)749.
- Andrén H-O., Henjered A. y Karisson L., en "Stainless Steels '84", Book 320, The Institute of Metals, London (1985)
- Andriyevskiy R.A., Zagryazkin V.N. y Mescheryakov G.Y., Fis. Metal. Metall. 21(1966)140.
- A.S.M. Edt., "Grain Boundary Structure and Kinetics", Mat. Sci. Sem., Ohio (1979).
- Arias D., Trabajo no publicado (1982).
- Bagaryatski U.A., Dokl. Metaly AHCCCP 73(1950)1161.
- Baker R.G. y Nutting A., I.S.I Spec. Rep. 64(1959)1.
- Balluffi R.W., Brokman A. y King A.H., Acta Metall., 30(1982)1453.

- Banerjee B.R., Capenos J.M. y Hauser J.J., in "Advances in Electron Metallography", ASTM STP 396, Am.Soc. Testing Mats. 6(1966)49.
- Barkalow R.H., Kraft R.W. y Goldstein J.I., Metall. Trans., 3(1972)1919.
- Bayoumi A.E., Wear 94(1984)29.
- Bhadeshia H.K.D.H., Progress in Materials Science, 29(1985)322.
- Bokshtein S.Z., Gubarieva M.A., Kiskin S.T. y Moroz L.M., Rep. URSS Sci. Acad. 215(1974).
- Bokshtein B.S., "Difusión en Metales", Editorial Mir, Moscú (1978).
- Bollmann W., "Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer, Berlin (1970).
- Bondy A., Regnier P. y Levy V., Scripta Met. 5(1971)345.
- Brandis H. y Wiebking K., D.E.W. Technische Berichte 11(1971)139.
- Burkhanov G.S., Kuz'mishchev V.A., Mandzyuk B.Ya., Sdobyrev V.V., Stadnyk B.I. y Fedik I.I., Izv. Akad. Nauk. SSSR. Metally N° 1(1965)120.
- Cescon T., Sandoval I. y Papaleo R., en "Niobium", Proc. de International Symp. Niobium '81, San Francisco, Nov. 8-11, 1981. Ed. Harry Stuart Technol. Metall. Series (AIME) (1982)1143.
- Cheadle B.A. y Aldridge S.A., J. Nucl. Mater. 47(1973)255.
- Cheadle B.A., "The Physical Metallurgy of Zirconium Alloys", CRNL-12, Atomic Energy of Canada Limited (1974).
- Cliff G. y Lorimer G.W., Proc. Fifth Eur. Congr. Electron Microsc., Manchester, 140. Institute of Physics, London (1972).
- Cliff G. y Lorimer G.W., J. Microscopy 103(1975)203.
- Cocke D.L. y Owens M.S., J. Appl. Sci. 31(1968)471.
- Cox B., Corrosion 16(1960)124.

- Crespi J.C., De Micheli S.M., Harriague S., Iorio A.F., Ipohorski M., Lanzani L., Rodriguez C., Savino E.J. y Terlisky S., Propiedades y Procesos de Zry-2 y Zr-2.5% Nb. CNEA-NT 15/85. (1985).
- Cullity B.D., "Elements of X-Ray Diffraction" Addison-Wesley, Reading. (1956).
- Darken L.S., en "Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds", Vol.2, H.M.Stationery Off. (1959).
- Darken L.S. y Gurry R.W., "Physical Chemistry of Metals", Mc Graw Hill, New York (1953)
- Dirks A.G. y Meijering J.L., Acta Metall. 20(1972)1101.
- Doherty D., en "Physical Metallurgy", Editores: R.W.Cahn y P.Haasen, North-Holland (1983)933.
- Douglas D.L., "The Metallurgy of Zirconium" Atomic Energy Review, IAEA, Vienna, (1971).
- Dvoryadkin Yu.S. y Izotov V.I., Metal Sci. Heat Treat. 39(1972).
- Dymant F. y Libanati M., Mater. Sci. 3(1968)349.
- El-Rakaby A.M. y Mills B., J. Mater. Sci. Lett., 5(1986)709.
- Federer J.I. y Lundy T.S., Trans. AIME 227(1963).
- Fernández Guillermet A. y Grimvall G., Physical Rev. B. 40(1989)10582.
- Fisher J.C., J. Appl. Phys. 22(1951)74.
- Fong W.L. y Northwood D.O., Metallography 15(1982)27.
- Fredriksson H. y Nica M., Scand. J. Metallurgy, 8(1979)243.
- Fredriksson H., Hillert M. y Nica M., Scand. J. Metallurgy, 8(1979)115.
- Ghomashchi M.R. y Sellars C.M., Metal Sci. 18(1984)44.
- Gjostein N.A. en "Diffusion", American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1972) 241.

- Goldschmidt H.J., "Interstitial Alloys", Butterworth, London (1957).
- Goldstein J.I., Costley J.L., Lorimer G.W. y Reed S., en "Scanning Electron Microscopy" Ed.: Johari, IITR, Chicago, IL (1977)315
- Gruzin P.L. y Mural V.V., Metalloved. Term. Obrab. Met. 13(1969).
- Habeling E. y Kiesheyer H., D.E.W. Technische Berichte 12(1972)213.
- Hart E. W., Acta Metall. 5(1957)597.
- Habner H., en "Fundamentals of Grain and Interphase Boundary Diffusion", Kaur I. y Gust W., Ziegler Press (1988)89.
- Heisterkamp F. y Keown S.R., Proc. "Processing and Properties of High Speed Tool Steels". Edit. Wells M.G.H. y Lherbier L.W. 109 th AIME Annual Meeting, Las Vegas, Feb.26-28. (1980), 103.
- Hägg G., Z. Phys. Chim.(B) 6(1930)221; 12(1931)33, citado en [GOL67].
- Heheman R.F., Can. Met. Quaterly 11(1972)201.
- Heinrich K.F.J., en "Electron Beam X-ray Microanalysis", Van Nostrand Reinhold, New York, (1981).
- Herzig Chr., Manke L. y Bussmann W., en Proc. de Yamada Conference V on "Point Defects and Defect Interactions in Metals", Eds. Takamura J., Doyama M. y Kiritani M. Univ. of Tokyo Press (1982)533.
- Herzig Chr. y Köhler U., Mater. Sci. Forum 15-18(1987)301.
- Herzig Chr., Neuhaus J., Viergge K. y Manke L., Mater. Sci. Forum 15-18(1987),481.
- Herzig Chr. (1988) Comunicación personal.
- Hibbs M.K. y Sinclair R., Acta Metall. 29(1981)1645.
- Hillert M., Metall.Trans. 6A(1975)5.

- Hillert M., "Diffusion Controlled Reactions. an Introductory Course based upon Approximate Methods". PMM/A- 296, CNEA, Buenos Aires. (1976).
- Ho E. y Weatherly G.C., Acta Metall. 23(1975)1451.
- Hood G.M. y Schultz R.J., Phil. Mag. 26(1972)329.
- Hood G.M. y Schultz R.J., Mater. Sci. Forum 15-18(1987),475.
- Holleck H., K.F.K. 3987B, Januar 1981.
- Holleck H., Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle, Gebr. Borntraeger, Berlin, Stuttgart. (1984).
- Horn E., D.E.W. Technische Berichte 12(1972)217.
- Horn E., D.E.W. Technische Berichte 13(1973)171.
- Horvath J., Dymont F. y Mehrer H., J. Nucl. Mater. 126(1984)206.
- Hume-Rothery W., Mabbott G.W. y Channek-Evans K.M., Proc. Trans. Royal Soc. London 233A(1934)1.
- Hume-Rothery W., Smallman R.E. y Haworth C., "Structure of Metals and Alloys", Institute of Metals, London (1969).
- Ipohorski M. y Marrapodi M.R., "Interpretación de Imágenes en Microscopia Electrónica de Barrido", R. PMTM A-1 CNEA-AC 4 83 (1983).
- IRAM. "Aceros para herramientas". Norma IRAM 669 (1959).
- Iribarren M.J. y Dymont F., J. Nucl. Mater. 161(1989)148.
- Irani J.J. y Honeycombe W.K. J. Iron Institute 203(1965)826.
- JCP: "Joint Committee on Powder Diffraction Standards"; 5-665; 35-784; 34-657; 26-1399.
- Jackson M.R., Goldstein J.L. y Kraft R., Metall. Trans. 4(1973)2145.

- Jayaram V. y Sinclair R., Scripta Met. 20(1986)55.
- Job B., Mathie J. y Regnier P., Acta Metall. 22(1974)1197.
- Juvé-Duc D., Treheux P. y Guiraldenq P., Acta Metall. 27(1979)1487.
- Kaufman L. y Bernstein H., "Computer Calculation of Phase Diagrams", Academic, New York, 1971. Ver también el CALPHAD Journal.
- Kesternich W., Phil. Mag. A, 52(1985)533.
- Keown S.R., Kudielka E. y Heisterkamp F., Metals Technol. Feb. 1980, 50. .
- Kuo K., J.Iron Steel Inst., 174(1953)223.
- Kuo K.H. y Jia C.L., Acta Metall. 33(1985)991.
- Le Claire A.D., J. Appl. Phys. 14(1963)351.
- Lee M.C. y Simkovich G., Metall. Trans. 18A(1987)485.
- Lévêque R. y Condylis A., Mem. Scient. Rev. Métall. 68(1971)87.
- Lewis M.H. y Hattersley B., Acta Metall. 13(1965)1159.
- Leymonie C., "Les Traceurs Radioactifs en Métallurgie Physique, Dunod". Paris (1959).
- Loria E.A., Journal of Metals, Sept.1984.65.
- Lowther J.E. y Andriots A., J. Phys. Chem. Solids 48(1987)713.
- Luo C.P. y Weatherly G.C., Metall. Trans. A19(1988)1153.
- Marksteiner P., Weinberger P., Neckel A., Zeller R. y Dederichs P.H., Physical Rev. B, 33(1986)6709.
- Massalski T.B., "Binary Alloy Phase Diagrams", American Society for Metals, Metal Park, Ohio, (1986).
- Miedema A.R., Philips Technical Rev. 33(1973)149.

- Miedema A.R., Philips Technical Rev. 36(1976)217.
- Moisy-Maurice V., Lorenzelli N., De Novion C.H. y Convert P., Acta Metall. 30(1982)1769.
- Mortlock A.J., Acta Metall. 8(1960)132.
- Mukherjee T., "Materials for Metal Cutting", I.S.I. Publ.Nx126. (1970).
- Murata Y. y Yukawa N., Scripta Met. 20(1986)693.
- Nikolova V., Nikoiov I., Vitanov T. y Yotova L., J. of Power Sources 12(1984)1.
- Pacal B., Podrabsky T. y Fremunt P., Pract. Metallogr. 18(1981)574.
- Piotrkowski R., Neuman C. y Dymont F., Scripta Met. 15(1981)303.
- Piotrkowski R. y Dymont F., J. Nucl. Mater. 137(1986)94.
- Piotrkowski R., Dymont F. e Iribarren M., Proc. de la Conferencia "Alloy Theory and Phase Equilibria", Buenos Aires, 12-15 agosto 1985. Editado por American Society for Metals. 86-071523(1986)125.
- Piotrkowski R. y Versaci R.A., J. Mater. Sci. Lett. 6(1987)1382.
- Piotrkowski R. y Dymont F., "Revisión de Coeficientes de Difusión de Nb en las Interfases α/β de Zr-2.5% Nb". Reunión Anual de la Asociación Física Argentina. Mar del Plata (1988).
- Piotrkowski R., Vigna G. y Versaci R., J. Nucl. Mater 173(1990)78.
- Pitsch W. y Schrader A., Archs Eisenhutt 29(1958)715.
- Price E.G., "Highlights of the Metallurgical Behaviour of CANDU Pressure Tubes", Atomic Energy of Canada Limited (1985).
- Quinn C.J. y Kohlstedt D.L., J. Mater. Sci. 19(1984)1229.
- Riedl R., Karagöz S., Fischmeister H. y Jeglitsch F., Steel Research 58(1987)339.
- Rivlin V.G., Internat. Metal Reviews, 30(1985)259.

- Rivlin V.G., *Internat. Metal Reviews*, 30(1985)109.
- Romig A.D., *J. Bull. Alloy Phase Diagr.* 8(1987)326.
- Ruzzante J.E., Kurokawa S., García E.A. y Dymient F., *Acta Metall.* 28(1980)699.
- Sarma D.S., *Scripta Met.* 18(1984)1345.
- Schreiber T.P. y Wims M., *Ultramicroscopy* 6(1981)323.
- Shewmon P.G., "Diffusion in Solids", Mc Graw Hill Co. New York (1963).
- Shewmon P.G., "Transformation in Metals", Mc Graw-Hill Co. New York (1969).
- Sikka S.K., Vohra Y.K. y Chidambaram R., *Progress in Materials Science* 27(1982)245.
- Smith J.F., Carlson O.N. y de Avillez R.R., *J. Nucl. Mater.* 148(1987)1.
- Spilling P.D. y Martin J.W., *Metallography* 15(1982)63.
- Steinmann P.A., Hintermann H.E. y Boving H., *Le Vide, les Couches Minces* 228(1985)457.
- Stern K. y Deanhardt M.L., *J. Electrochem. Soc.* 132(1985)1891.
- Stiller K., Svensson L-E., Howell P.R., Wang Rong, Andrén H-O. y Dunlop G.L., *Acta Metall.* 32(1984)1457.
- Straumal B.B., Klinger L.M. y Shvindlerman. *Acta Metall.* 32(1984)1355.
- Sura V.M. y Kohstedt D.L., *J. Mater. Sci.* 21(1986)2347.
- Tunney R.J., Lorimer G.W. y Ridley N., *Metal Sci.*, June 1978, 271.
- Ustinovshchikov Yu.I., *Metal Sci.* 18(1984)337.
- Versaci R.A., "Microscopía Electrónica Analítica", PMTM/A 24. CNEA-AC 17/82, (1982).
- Versaci R.A. y Pochettino A.A., "Microanálisis semicuantitativo disperso en energía" , CNEA-AC 25/83 PMTM/A- 49-r-1 (1984).

- Versaci R.A., J. Mater. Sci. Lett. 7(1988)273.
- Versaci R.A., Comunicación personal (1988).
- Wang Rong y Dunlop G.L., Acta Metall. 32(1984)1591.
- Wada H., Metall. Trans. 17A(1986)391.
- Zackay V.F. y Aaronson H.I. (Editores). "Decomposition of Austenite by Diffusional Processes".
Intersciences Publishers (1962).
- Zotov V.S. y Tsedilkin A.P., Phys. Met. Metall. 47(1979)103.

Apéndice A

Modelo de Fisher de difusión en borde de grano.

Se basa en las siguientes hipótesis [ADD66]:

- El borde, que sigue la dirección y es perpendicular a la superficie de la muestra.
- El ancho del mismo (2δ) es pequeño respecto a la dimensión x y es constante.
- El borde está caracterizado por un coeficiente de difusión $D_1 \gg D$, siendo D el coeficiente de difusión en volumen.
- D y D_1 son independientes de la concentración.

La segunda Ley de Fisher

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} C) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) \quad (\text{A.1})$$

es, en el volumen:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (\text{A.2})$$

y en el borde:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{2D}{\delta} \frac{\partial C}{\partial x} \text{ para } x = \pm \delta \quad (\text{A.3})$$

El primer término representa la difusión a lo largo del borde en tanto que el segundo representa la difusión en volumen a partir del borde.

En el volumen es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] \text{ para } |x| > \delta \quad (\text{A.4})$$

Condiciones iniciales y contorno:

$$C(x, y) = 0 \text{ para } t = 0 \text{ y para todo } (x, y) \quad (\text{A.5})$$

$$C(x, 0) = C_0 \text{ para } t > 0 \quad (\text{A.6})$$

Si consideramos valores de y suficientemente grandes como para que la contribución de difusente provenga sólo de la interface, A.4 se transforma en:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{A.7})$$

Si consideramos que $D' \gg D$, y $\delta \ll x$ entonces en $x = \pm \delta$

$$C = C(y)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{A.8})$$

Integrando con estas condiciones y con adecuados cambios de variables resulta

$$\tilde{C}(y) = \int_{-\infty}^{\infty} C dx = 4 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} C_0 \exp \left[\frac{-(2D/D'\delta)^{1/2} y^2}{(\pi Dt)^{1/4}} \right] \quad (\text{A.9})$$

$\tilde{C}(y)$ es precisamente lo que se mide en la experiencia de seccionamiento directo.

Apéndice B

```

DIMENSION C(10)
READ (7,*) NDAI
I8=0
I12=0
I16=0
I6=0
10  DO 10 I=1, 5
    READ (5,*)
    DO 30 K=1, NDAI
    READ (5,*)
    READ (5,*)
    READ (5,*) C(I), I=1, 9)
C    EL ARCHIVO 8 CONTIENE LOS CARBURUS M6C
C    EL ARCHIVO 12 CONTIENE LOS CARBURUS MC
C    EL ARCHIVO 10 CONTIENE LOS CARBURUS M4C3
C    EL ARCHIVO 6 CONTIENE LOS UTRUS CARBURUS
C28=C(2)+C(8)
C457=C(4)+C(5)+C(7)
IF ((ABS(C28-9.0)).GT.5.0.OR.(ABS(C457-84.5)).GT.10.0) GO TO
WRITE (8,100) (C(I), I=1, 9)
I8=I8+1
GO TO 30
50 IF ((ABS(C28-60.5)).GT.10.0.OR.(ABS(C457-32.5)).GT.8.0) GO TO
WRITE (12,100)(C(I), I=1, 9)
I12=I12+1
GO TO 30
60 IF ((ABS(C28-74.2)).GT.10.0.OR.(ABS(C457-15.6)).GT.8.0) GO TO
WRITE (10,100)(C(I), I=1, 9)
I10=I10+1
GO TO 30
70 WRITE (6,100) (C(I), I=1, 9)
I6=I6+1
30 CONTINUE
REWIND 8
REWIND 10
REWIND 12
REWIND 6
C
C28=0.
C457=0.
CC28=0.
CC457=0.
IF (I8.LE.0) GO TO 90
DO 80 K=1, I8
READ (8,100) (C(I), I=1, 9)
C28=C(2)+C(8)+C28
C457=C(4)+C(5)+C(7)+C457
CC28=(C(2)+C(8))**2+CC28
CC457=(C(4)+C(5)+C(7))**2+CC457
80 CONTINUE
C28=C28/I8
C457=C457/I8
VAR28=SQRT (C28-18*C28*C28)/I8
VAR457=SQRT (CC457-18*C457*C457)/I8
WRITE (8,200) C28, VAR28, C457, VAR457

```

```

C 90 CONTINUE
    C28=0.
    C457=0.
    CC28=0.
    CC457=0.
    IF (I12.LE.0) GO TO 91
    DO 81 K=1, I12
    READ(12,100) (C(I), I=1, 9)
    C28=C(2)+C(8)+C28
    C457=C(4)+C(5)+C(7)+C457
    CC28=(C(2)+C(8))*2+CC28
    CC457=(C(4)+C(5)+C(7))*2+CC457
81 CONTINUE
    C28=C28/I12
    C457=C457/I12
    VAR28=SQR( (CC28-I12*C28*C28)/I12
    VAR457=SQR( (CC457-I12*C457*C457)/I12
    WRITE(12,200) C28,VAR28,C457,VAR457
91 CONTINUE
    C28=0.
    C457=0.
    CC28=0.
    CC457=0.
    IF (I10.LE.0) GO TO 92
    DO 82 K=1, I10
    READ(10,100) (C(I), I=1, 9)
    C28=C(2)+C(5)+C28
    C457=C(4)+C(5)+C(7)+C457
    CC28=(C(2)+C(5))*2+CC28
    CC457=(C(4)+C(5)+C(7))*2+CC457
82 CONTINUE
    C28=C28/I10
    C457=C457/I10
    VAR28=SQR( (CC28-I10*C28*C28)/I10
    VAR457=SQR( (CC457-I10*C457*C457)/I10
    WRITE(10,200) C28,VAR28,C457,VAR457
92 CONTINUE
    C28=0.
    C457=0.
    CC28=0.
    CC457=0.
    IF (I6.LE.0) GO TO 93
    DO 83 K=1, I6
    READ(6,100) (C(I), I=1, 9)
    C28=C(2)+C(8)+C28
    C457=C(4)+C(5)+C(7)+C457
    CC28=(C(2)+C(8))*2+CC28
    CC457=(C(4)+C(5)+C(7))*2+CC457
83 CONTINUE
    C28=C28/I6
    C457=C457/I6
    VAR28=SQR( (CC28-I6*C28*C28)/I6

    VAR457=SQR( (CC457-I6*C457*C457)/I6
    WRITE(6,200) C28,VAR28,C457,VAR457
93 CONTINUE
C 100 FURMAT (4X,10F8.2//)
200 FURMAT (4X,'CVNB MEDIU =',F8.2,2X,'VARVNB =',F8.2,/,
14X,'CFEWMU MEDIU =',F8.2,2X,'VARFEWMU =',F8.2//)
STUP
END

```

Apéndice C

Réplica 1 - Acero II

FILE: M6C RESV A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

	V	Cr	Fe	W	Mo	Nb	
0.0	0.35	8.89	36.58	49.99	0.0	0.39	0.0
0.0	0.37	8.42	37.55	47.01	0.0	0.25	0.0
CVNB MEDIO =		6.52	VARVNB =	0.05			
CFEWMU MEDIO =		85.62	VARFEWMU =	0.59			

FILE: MC RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	41.07	10.26	7.36	26.81	0.0	0.07	12.43
0.0	47.00	9.03	2.36	27.32	0.0	0.13	14.17
0.0	57.29	12.60	0.29	29.34	0.0	0.25	0.25
CVNB MEDIO =		57.40	VARVNB =	1.81			
CFEWMU MEDIO =		31.98	VARFEWMU =	1.74			

FILE: M4C3 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	36.83	5.57	3.62	13.82	0.0	0.21	45.94
0.0	67.01	14.14	1.21	12.60	0.0	0.25	4.79
CVNB MEDIO =		74.28	VARVNB =	1.78			
CFEWMU MEDIO =		15.85	VARFEWMU =	1.27			

Réplica 2 - Acero II

FILE: M6C1 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	7.71	7.61	38.32	46.18	0.0	0.02	0.15
0.0	7.68	7.33	38.32	45.99	0.0	0.10	0.09
0.0	7.76	6.59	37.19	48.39	0.0	0.04	0.03
0.0	7.95	7.58	31.15	51.27	0.0	0.65	1.43
0.0	7.76	8.10	36.18	45.24	0.0	0.31	2.41
0.0	7.84	7.52	37.54	46.86	0.0	0.13	0.12
0.0	8.01	7.43	36.18	47.35	0.0	0.97	0.06
0.0	7.49	7.56	37.07	46.92	0.0	0.03	0.33
0.0	9.31	8.90	38.27	44.92	0.0	0.04	0.57
CVNB MEDIO =		8.52	VARVNB =	0.31			
CFEWMU MEDIO =		83.80	VARFEWMU =	0.46			

FILE: UTROSI RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	27.56	11.76	33.08	26.73	0.0	0.14	0.13
CVNB MEDIO =		27.09	VARVNB =	0.0			
CFEWMU MEDIO =		60.55	VARFEWMU =	0.0			

Replica 3 - Acero II

FILE: M6C2	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	5.98	6.93	39.10	47.81	0.0	0.01	0.11	0.00
0.0	7.91	10.35	73.01	6.95	0.0	0.99	0.19	0.00
0.0	4.91	6.17	41.00	40.31	0.0	0.03	0.92	0.00
0.0	5.79	7.34	41.63	44.80	0.0	0.01	0.41	0.00
0.0	12.46	10.41	67.59	7.80	0.0	0.00	1.31	0.00
0.0	7.52	3.72	21.00	67.64	0.0	0.02	0.02	0.00
CVNB MEDIO	=	7.92	VARVNB	=	1.12			
CFEWMJ MEDIO	=	84.08	VARFEWMJ	=	1.80			

FILE: UTKOS2	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	0.03	9.07	79.49	9.02	0.0	0.72	0.41	0.00
0.0	43.33	11.17	15.09	25.61	0.0	0.09	4.11	0.00
0.0	22.00	6.99	23.01	17.00	0.0	0.04	30.25	0.00
0.0	24.40	7.50	25.72	19.95	0.0	0.15	22.31	0.00
CVNB MEDIO	=	30.89	VARVNB	=	10.39			
CFEWMJ MEDIO	=	54.23	VARFEWMJ	=	10.14			

Replica 4 - Acero II

FILE: M6C3	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	5.48	6.73	39.96	45.81	0.0	0.69	1.33	0.00
0.0	5.30	10.83	63.00	19.01	0.0	0.20	0.54	0.00
0.0	6.07	7.98	43.95	41.98	0.0	0.01	0.02	0.00
0.0	9.84	11.50	45.03	33.53	0.0	0.02	0.02	0.00
0.0	5.54	7.59	37.86	48.46	0.0	0.09	0.40	0.00
0.0	4.70	7.19	37.69	50.02	0.0	0.01	0.32	0.00
0.0	5.70	6.94	38.00	48.67	0.0	0.01	0.01	0.00
0.0	0.12	3.10	80.04	7.80	0.0	0.39	8.47	0.00
0.0	4.67	6.28	41.31	47.20	0.0	0.02	0.01	0.00
0.0	0.07	8.20	30.34	4.05	0.0	3.06	4.27	0.00
0.0	0.12	0.13	85.31	0.26	0.0	7.04	7.14	0.00
0.0	7.22	7.53	38.10	47.02	0.0	0.10	0.03	0.00
0.0	5.52	7.64	40.32	46.04	0.0	0.00	0.42	0.00
CVNB MEDIO	=	6.46	VARVNB	=	0.41			
CFEWMJ MEDIO	=	86.48	VARFEWMJ	=	0.87			

FILE: MC3	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	26.83	3.58	8.86	20.52	0.0	0.00	40.15	0.00
0.0	57.60	12.59	7.89	20.13	0.0	0.03	1.77	0.00
0.0	16.09	5.39	20.00	17.40	0.0	1.01	40.06	0.00
0.0	24.41	6.31	9.00	22.00	0.0	0.11	38.08	0.00
CVNB MEDIO	=	61.25	VARVNB	=	2.00			
CFEWMJ MEDIO	=	31.79	VARFEWMJ	=	2.01			

FILE: UTKOS3	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	35.94	10.02	21.73	26.53	0.0	0.02	5.15	0.00
0.0	0.04	22.99	70.04	0.21	0.0	1.09	4.25	0.00
0.0	0.10	12.24	83.07	0.34	0.0	1.90	1.69	0.00
0.0	0.07	15.54	79.07	0.10	0.0	2.75	1.52	0.00
0.0	0.03	17.05	76.92	5.57	0.0	0.30	0.13	0.00
0.0	0.02	0.02	94.99	0.67	0.0	2.79	1.32	0.00
0.0	0.02	0.02	70.00	21.80	0.0	0.00	2.37	0.00
0.0	0.02	18.37	70.10	5.04	0.0	0.07	0.39	0.00
0.0	3.47	7.25	50.89	25.54	0.0	0.60	0.16	0.00
0.0	0.03	16.04	79.90	1.46	0.0	0.95	0.96	0.00
0.0	15.29	9.22	42.02	15.98	0.0	0.02	16.97	0.00
0.0	0.05	15.70	73.02	5.91	0.0	0.17	0.10	0.00
0.0	0.04	20.01	73.99	4.27	0.0	0.90	0.13	0.00
CVNB MEDIO	=	6.95	VARVNB	=	3.56			
CFEWMJ MEDIO	=	60.25	VARFEWMJ	=	3.72			

Replica 5. Acero II

FILE: MoC4	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	4.38	6.29	37.46	51.19	0.0	0.01	0.17	0.0
0.0	6.09	7.97	40.10	44.10	0.0	0.30	0.34	0.0
0.0	7.06	7.72	38.79	46.01	0.0	0.04	0.33	0.0
0.0	8.26	7.95	41.02	44.40	0.0	0.09	0.27	0.0
0.0	6.14	7.63	40.31	45.65	0.0	0.06	0.20	0.0
0.0	6.16	7.31	38.57	46.64	0.0	0.04	0.47	0.0
0.0	7.53	7.85	38.19	46.23	0.0	0.05	0.17	0.0
0.0	8.38	8.06	41.52	40.97	0.0	0.01	0.97	0.0
0.0	5.77	7.30	41.47	44.62	0.0	0.01	0.33	0.0
0.0	6.39	7.74	40.72	44.50	0.0	0.01	0.66	0.0
0.0	8.35	8.01	39.31	44.25	0.0	0.75	0.83	0.0
0.0	5.87	8.26	42.80	42.01	0.0	0.26	0.79	0.0
0.0	5.67	8.34	41.30	43.90	0.0	0.18	0.11	0.0
0.0	5.86	8.24	40.44	45.17	0.0	0.01	0.23	0.0
0.0	5.49	8.58	42.22	42.53	0.0	0.24	0.65	0.0
0.0	5.80	8.24	42.02	43.63	0.0	0.0	0.31	0.0
0.0	5.52	8.30	42.43	43.68	0.0	0.01	0.01	0.0
0.0	6.27	8.89	40.32	43.44	0.0	0.16	0.32	0.0
0.0	7.14	7.77	39.10	45.93	0.0	0.0	0.75	0.0
0.0	0.94	6.42	37.23	18.39	0.0	3.58	3.45	0.0
CVNB MEDIO =	6.57	VARVNB =	0.23					
CFEWMU MEDIO =	85.54	VARFEWMU =	0.31					

FILE: UTRUS4	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
0.0	3.39	20.29	54.20	20.93	0.0	1.09	0.05	0.0
0.0	29.48	11.03	26.49	24.63	0.0	4.93	1.24	0.0
0.0	46.04	13.11	14.35	23.64	0.0	0.05	2.31	0.0
0.0	18.42	7.97	29.59	25.24	0.0	0.01	20.77	0.0
0.0	17.73	9.52	27.12	22.30	0.0	0.77	22.51	0.0
0.0	42.01	11.83	14.92	28.22	0.0	0.13	2.84	0.0
0.0	34.16	11.62	26.72	22.76	0.0	1.45	3.29	0.0
0.0	34.47	10.66	20.12	19.08	0.0	0.58	9.10	0.0
0.0	22.48	11.58	33.28	26.06	0.0	0.02	4.58	0.0
0.0	41.75	10.58	21.15	24.67	0.0	0.10	1.74	0.0
0.0	1.38	10.23	75.30	15.01	0.0	0.04	0.04	0.0
CVNB MEDIO =	32.53	VARVNB =	4.63					
CFEWMU MEDIO =	55.60	VARFEWMU =	4.29					

Replica 6. Acero II

FILE: MoC5	RES	A	CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303					
	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	7.12	8.17	52.56	28.64	0.0	3.32	0.19	0.0
0.0	6.25	7.31	51.13	29.69	0.0	4.89	0.73	0.0
0.0	5.37	6.03	51.55	29.71	0.0	6.90	0.44	0.0
0.0	5.53	6.77	50.38	29.52	0.0	7.74	0.05	0.0
0.0	5.92	7.33	53.15	27.02	0.0	6.27	0.02	0.0
0.0	5.95	5.10	51.40	31.20	0.0	5.79	0.50	0.0
0.0	7.17	7.21	54.00	28.00	0.0	3.43	0.07	0.0
0.0	5.69	7.63	53.46	26.61	0.0	4.38	0.01	0.0
0.0	5.93	7.51	53.12	26.78	0.0	4.36	0.30	0.0
0.0	9.77	9.56	51.05	25.37	0.0	4.01	0.25	0.0
0.0	7.52	7.42	49.50	28.40	0.0	7.14	0.20	0.0
0.0	11.20	8.30	48.95	25.20	0.0	6.20	0.03	0.0
0.0	12.82	7.91	47.45	25.27	0.0	4.24	0.03	0.0
0.0	12.76	9.03	54.87	18.44	0.0	4.17	0.73	0.0
0.0	10.95	8.18	53.95	27.22	0.0	7.39	0.31	0.0
CVNB MEDIO =	8.25	VARVNB =	0.69					
CFEWMU MEDIO =	84.16	VARFEWMU =	0.69					

```

: MC5      RES      A      CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303
          V      Cr      Fe      W      Mo      Ni
0.0      38.91      7.19      13.23      12.55      0.0      4.00      24.87      0.0
0.0      37.60      4.35      3.37      19.40      0.0      3.89      31.32      0.0
0.0      39.16      6.65      17.33      14.25      0.0      1.10      21.44      0.0
0.0      57.39      12.16      7.48      12.59      0.0      5.33      5.05      0.0
0.0      57.73      12.38      7.32      12.75      0.0      4.49      5.33      0.0
0.0      43.04      10.44      13.95      14.55      0.0      3.06      9.95      0.0
0.0      42.24      6.15      18.06      10.95      0.0      1.97      18.63      0.0
0.0      50.71      11.65      17.04      14.68      0.0      4.44      0.87      0.0
CVNB MEDIO = 60.43 VARVNB = 1.87
CFEWMU MEDIO = 30.45 VARFEWMU = 1.57

```

```

: M4C35    RES      A      CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303
          V      Cr      Fe      W      Mo      Ni
0.0      49.34      10.20      5.61      8.46      0.0      0.82      26.17      0.0
0.0      37.80      6.78      5.53      7.80      0.0      2.13      38.79      0.0
0.0      57.09      6.61      7.18      7.77      0.0      1.95      39.50      0.0
0.0      36.66      5.63      6.42      6.17      0.0      0.94      44.17      0.0
0.0      68.42      14.93      7.40      11.46      0.0      2.06      2.85      0.0
0.0      50.12      9.74      6.44      10.60      0.0      2.20      20.80      0.0
0.0      65.29      14.57      3.68      10.50      0.0      3.62      2.34      0.0
0.0      64.99      14.03      2.30      11.50      0.0      3.42      3.27      0.0
CVNB MEDIO = 73.42 VARVNB = 1.54
CFEWMU MEDIO = 15.26 VARFEWMU = 0.70

```

```

: UTRCS5   RES      A      CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303
          V      Cr      Fe      W      Mo      Ni
0.0      16.60      9.12      44.68      25.60      0.0      3.18      0.42      0.0
0.0      34.62      8.56      22.09      20.37      0.0      4.18      9.37      0.0
0.0      22.75      9.98      40.67      20.38      0.0      6.18      0.04      0.0
0.0      20.19      8.55      38.59      27.00      0.0      4.50      1.11      0.0
0.0      33.42      7.13      15.24      7.52      0.0      1.13      35.57      0.0
0.0      28.50      10.59      35.88      19.69      0.0      4.48      0.85      0.0
0.0      31.97      7.98      24.05      15.67      0.0      2.61      17.11      0.0
0.0      13.76      8.26      46.50      25.12      0.0      5.96      0.35      0.0
0.0      17.94      8.41      45.18      23.19      0.0      4.79      0.49      0.0
0.0      13.47      7.99      45.82      24.86      0.0      5.43      2.43      0.0
0.0      32.53      9.77      30.75      20.10      0.0      5.61      1.24      0.0
CVNB MEDIO = 30.47 VARVNB = 4.96
CFEWMU MEDIO = 60.77 VARFEWMU = 4.85

```

Replica 7. Acero II

```

FILE: M6C0  RES      A      CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303
          V      Cr      Fe      W      Mo      Ni
0.0      7.27      0.0      55.10      33.31      0.0      4.31      0.01      0.0
0.0      7.01      6.98      49.32      30.72      0.0      5.52      0.46      0.0
0.0      7.14      6.40      49.10      30.22      0.0      6.40      0.69      0.0
0.0      4.29      6.97      44.99      33.53      0.0      8.31      1.90      0.0
0.0      9.30      7.40      48.30      27.91      0.0      5.87      1.15      0.0
0.0      7.49      6.59      46.57      30.35      0.0      8.16      0.84      0.0
CVNB MEDIO = 7.92 VARVNB = 0.53
CFEWMU MEDIO = 80.35 VARFEWMU = 1.30

```

```

FILE: MC6   RES      A      CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303
          V      Cr      Fe      W      Mo      Ni
0.0      32.19      5.79      11.80      15.28      0.0      3.92      30.97
CVNB MEDIO = 63.10 VARVNB = 0.0
CFEWMU MEDIO = 31.03 VARFEWMU = 0.0

```

FILE: M4C30 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

	V	C _r	F _e	W		M ₀	N ₀	
0.0	67.74	13.37	0.92	11.36	0.0	1.78	4.84	0.0
0.0	59.45	13.74	4.85	13.48	0.0	3.29	5.39	0.0
0.0	64.51	12.52	0.41	13.47	0.0	3.54	5.55	0.0
0.0	42.28	5.98	0.02	12.88	0.0	4.94	33.90	0.0
0.0	48.21	6.03	0.02	10.38	0.0	3.33	34.05	0.0
0.0	64.04	13.01	0.24	13.62	0.0	3.62	5.47	0.0
0.0	50.57	10.52	2.84	11.20	0.0	2.55	22.28	0.0
0.0	37.23	5.75	3.35	9.89	0.0	3.35	48.43	0.0
0.0	44.91	8.21	2.33	10.27	0.0	3.58	50.20	0.0
0.0	60.30	11.99	0.20	12.00	0.0	2.50	7.01	0.0
0.0	48.77	8.53	0.01	9.32	0.0	1.79	53.58	0.0
0.0	65.90	10.47	0.02	12.83	0.0	2.68	8.12	0.0
0.0	62.85	12.33	0.02	15.10	0.0	2.58	7.35	0.0
0.0	43.14	5.88	0.02	8.87	0.0	3.88	38.41	0.0
0.0	43.14	6.57	0.28	11.05	0.0	4.61	54.39	0.0
0.0	38.25	4.97	0.02	9.88	0.0	5.95	41.12	0.0
0.0	41.97	5.98	0.02	9.07	0.0	2.16	40.79	0.0
CVNB MEDIO =	74.83	VARVNB =	1.24					
CFEWMU MEDIO =	18.00	VARFEWMU =	0.67					

FILE: DTROS6 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	28.57	9.86	38.14	26.43	0.0	4.92	0.87	0.0
0.0	40.48	3.84	18.89	29.72	0.0	6.93	0.50	0.0
0.0	41.02	8.90	7.58	14.02	0.0	2.33	28.18	0.0
0.0	39.37	9.38	23.07	21.01	0.0	5.11	1.58	0.0
CVNB MEDIO =	42.64	VARVNB =	8.13					
CFEWMU MEDIO =	49.50	VARFEWMU =	8.25					

Replica 8. Acno III

0.0	11.28	8.83	54.38	20.12	0.0	5.71	0.49	0.0
0.0	4.32	10.54	73.57	7.71	0.0	2.40	1.46	0.0
0.0	9.85	7.99	52.87	23.00	0.0	5.54	0.91	0.0
0.0	6.47	9.31	52.08	25.55	0.0	5.80	0.82	0.0
0.0	8.98	7.25	48.13	30.52	0.0	5.08	0.06	0.0
0.0	8.49	6.46	51.39	30.31	0.0	4.89	0.45	0.0
0.0	7.27	7.76	53.74	31.16	0.0	0.04	0.03	0.0
0.0	7.49	6.95	49.21	29.75	0.0	8.57	0.03	0.0
0.0	11.86	7.42	48.08	28.82	0.0	7.23	0.61	0.0
CVNB MEDIO =	8.74	VARVNB =	0.74					
CFEWMU MEDIO =	83.29	VARFEWMU =	0.72					

FILE: MC7 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	43.83	10.83	13.38	10.47	0.0	2.54	19.26	0.0
0.0	57.80	10.50	17.55	13.44	0.0	2.20	18.96	0.0
0.0	35.59	10.93	20.95	14.59	0.0	2.35	18.17	0.0
0.0	41.45	11.93	22.44	12.41	0.0	2.23	9.74	0.0
0.0	38.21	10.34	17.92	11.11	0.0	1.79	22.83	0.0
0.0	57.57	13.51	11.30	12.02	0.0	2.32	2.24	0.0
0.0	35.49	9.82	25.59	9.54	0.0	3.18	18.78	0.0
0.0	48.83	11.50	15.89	11.93	0.0	2.38	12.49	0.0
0.0	59.89	13.63	8.91	12.78	0.0	3.55	1.33	0.0
CVNB MEDIO =	57.55	VARVNB =	1.55					
CFEWMU MEDIO =	31.09	VARFEWMU =	1.53					

FILE: M4C37 RES A CNEA1-3158-V4/SP-CMS-REL3.1-PLC3401+-SL303

0.0	43.03	12.03	9.53	11.58	0.0	2.20	21.64	0.0
0.0	39.89	12.00	9.33	7.14	0.0	2.50	31.29	0.0
0.0	60.05	12.39	9.99	10.04	0.0	3.00	4.45	0.0
0.0	65.59	13.53	3.37	10.94	0.0	3.80	2.70	0.0
0.0	07.10	13.71	3.00	10.04	0.0	2.25	2.50	0.0
0.0	0.09	0.10	0.11	0.20	0.0	22.82	76.09	0.0

CVNB MEDIO = 67.17 VARVNB = 1.70
 CFEMO MEDIO = 20.54 VARFEMO = 1.12

FILE: DTRJ57 RES A CNEA1-3158-V4/SP-CMS-REL3.1-PLC3401+-SL303

0.0	01.21	15.28	11.42	12.47	0.0	0.01	0.01	0.0
0.0	24.27	12.10	41.77	10.05	0.0	2.00	9.09	0.0
0.0	29.20	13.70	26.85	12.54	0.0	2.90	12.64	0.0
0.0	35.40	12.25	18.96	15.85	0.0	3.00	13.95	0.0
0.0	30.72	10.07	34.70	7.42	0.0	2.09	13.81	0.0
0.0	30.32	10.18	30.14	15.15	0.0	3.09	11.13	0.0
0.0	24.71	9.62	43.54	8.22	0.0	2.40	11.50	0.0
0.0	29.33	9.93	27.07	16.89	0.0	2.97	13.80	0.0
0.0	32.85	10.91	27.34	9.74	0.0	2.20	16.96	0.0
0.0	24.53	8.34	32.50	7.63	0.0	2.00	24.74	0.0
0.0	40.20	11.84	32.97	8.35	0.0	3.88	2.72	0.0
0.0	30.30	11.49	37.94	14.48	0.0	4.15	1.64	0.0
0.0	33.64	13.15	43.22	8.14	0.0	1.01	0.64	0.0
0.0	13.41	8.69	44.96	26.26	0.0	5.93	0.75	0.0
0.0	15.54	8.98	43.74	25.86	0.0	5.34	0.54	0.0
0.0	18.75	9.91	42.65	22.47	0.0	4.95	1.27	0.0
0.0	13.40	8.85	44.59	25.15	0.0	7.00	0.96	0.0
0.0	42.20	14.03	26.90	10.94	0.0	5.48	2.39	0.0
0.0	19.50	8.14	38.49	27.35	0.0	0.41	0.11	0.0
0.0	47.78	11.59	18.37	18.37	0.0	2.77	1.12	0.0
0.0	20.43	5.65	11.28	10.53	0.0	51.13	0.97	0.0
0.0	17.56	8.22	41.71	27.04	0.0	4.09	0.77	0.0
0.0	20.60	0.02	0.02	0.04	0.0	12.03	67.22	0.0
0.0	0.05	0.05	0.06	0.10	0.0	13.03	86.72	0.0

CVNB MEDIO = 39.66 VARVNB = 3.96
 CFEMO MEDIO = 50.60 VARFEMO = 3.78

Replica 9 - Acero I

MC:

0.0	55.42	10.09	15.27	3.33	0.0	8.58	1.30	0.0
0.0	53.97	10.05	23.34	0.00	0.0	5.17	1.42	0.0
0.0	50.51	10.06	21.50	2.49	0.0	8.34	1.04	0.0
0.0	53.70	15.99	17.75	2.03	0.0	8.01	2.46	0.0
0.0	57.93	13.97	14.34	3.66	0.0	0.77	3.33	0.0
0.0	56.07	13.75	13.95	2.17	0.0	9.10	2.37	0.0
0.0	54.08	15.40	20.58	0.04	0.0	7.00	2.30	0.0
0.0	50.32	13.50	29.97	0.04	0.0	5.20	0.97	0.0

CVNB MEDIO = 50.31 VARVNB = 1.23
 CFEMO MEDIO = 28.59 VARFEMO = 1.17

FILE: M4C38 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	69.47	16.46	7.25	0.0	0.0	5.69	1.13	0.0
0.0	65.80	16.05	6.38	0.0	0.0	7.66	1.60	0.0
0.0	61.57	18.02	11.55	0.10	0.0	6.01	2.77	0.0
0.0	70.52	19.22	3.00	0.02	0.0	5.72	1.45	0.0
0.0	76.65	14.71	3.04	0.02	0.0	4.75	0.19	0.0
0.0	72.90	17.42	3.20	0.03	0.0	4.56	1.64	0.0
0.0	54.69	18.12	6.50	0.03	0.0	6.41	2.16	0.0
0.0	62.09	14.67	14.54	0.02	0.0	6.17	2.36	0.0
CVNB MEDIU	=	69.64	VARVNB	=	1.54			
CFEWMU MEDIU	=	13.49	VARFEWMU	=	1.58			

FILE: JTRCS6 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	60.22	15.77	14.52	0.01	0.0	6.03	1.47	0.0
0.0	37.55	14.13	37.15	1.06	0.0	7.76	2.22	0.0
0.0	48.40	13.76	23.50	2.94	0.0	9.54	1.40	0.0
0.0	59.55	16.54	11.71	0.01	0.0	9.69	2.90	0.0
0.0	59.40	17.02	13.78	0.09	0.0	7.80	1.92	0.0
0.0	36.37	11.27	23.20	0.04	0.0	9.74	5.55	0.0
0.0	38.32	10.51	32.72	1.82	0.0	11.60	5.03	0.0
0.0	31.48	11.62	27.37	19.12	0.0	8.91	1.30	0.0
0.0	61.28	13.37	13.05	0.08	0.0	9.76	1.67	0.0
0.0	58.77	15.24	11.44	4.99	0.0	7.05	1.92	0.0
0.0	19.14	1.52	72.79	0.11	0.0	5.89	0.55	0.0
CVNB MEDIU	=	49.03	VARVNB	=	4.15			
CFEWMU MEDIU	=	35.18	VARFEWMU	=	5.24			

Replica no. Acero 4

FILE: M6L9 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	11.52	12.47	69.50	0.02	0.0	6.31	0.08	0.0
0.0	6.80	7.99	74.77	7.22	0.0	3.19	0.02	0.0
CVNB MEDIU	=	9.21	VARVNB	=	1.69			
CFEWMU MEDIU	=	60.55	VARFEWMU	=	3.27			

FILE: MC9 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	39.17	10.73	25.34	0.01	0.0	3.67	23.02	0.0
0.0	50.50	16.96	13.56	0.01	0.0	9.02	1.35	0.0
0.0	53.22	15.13	14.79	0.02	0.0	11.75	5.09	0.0
0.0	49.64	14.27	22.55	0.03	0.0	3.56	4.74	0.0
0.0	49.18	15.06	25.56	0.01	0.0	7.44	1.93	0.0
0.0	50.71	13.58	13.17	6.57	0.0	7.60	6.31	0.0
0.0	47.36	13.97	17.74	8.78	0.0	7.44	4.71	0.0
0.0	33.05	6.24	14.96	10.42	0.0	1.65	33.68	0.0
0.0	37.02	9.41	15.24	5.53	0.0	5.07	27.75	0.0
0.0	40.74	12.19	19.92	8.51	0.0	8.39	10.26	0.0
CVNB MEDIU	=	57.59	VARVNB	=	1.68			
CFEWMU MEDIU	=	29.65	VARFEWMU	=	1.22			

FILE: M4C39 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

	V	Cr	Fe	W		Mo	Nb	
0.0	39.62	9.19	12.67	0.02	0.0	4.35	34.16	0.0
0.0	67.94	16.09	6.79	0.01	0.0	4.76	4.42	0.0
0.0	68.96	18.03	5.31	0.01	0.0	5.12	2.57	0.0
0.0	43.87	10.79	9.24	0.01	0.0	4.40	31.09	0.0
0.0	66.93	17.22	7.36	0.01	0.0	5.49	2.98	0.0
0.0	62.77	17.12	8.80	0.01	0.0	9.31	1.93	0.0
0.0	36.14	9.73	16.91	0.01	0.0	5.13	32.08	0.0
0.0	33.93	7.21	12.10	3.64	0.0	4.90	38.02	0.0
0.0	29.74	8.47	13.34	6.68	0.0	2.90	38.07	0.0
CVNB MEDIO =	70.71	VARVNB =	1.03					
CFEWMU MEDIO =	10.04	VARFEWMU =	1.49					

FILE: UTRUS9 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	61.86	18.50	10.38	0.01	0.0	8.11	1.15	0.0
0.0	58.50	15.19	17.07	0.01	0.0	6.13	2.44	0.0
0.0	60.56	18.57	9.89	0.02	0.0	10.19	2.90	0.0
0.0	57.24	17.16	13.97	0.10	0.0	9.02	2.52	0.0
0.0	33.30	12.04	42.35	2.70	0.0	5.77	2.49	0.0
0.0	39.17	12.55	33.31	0.01	0.0	5.24	9.92	0.0
0.0	38.33	15.99	23.50	14.59	0.0	5.45	4.15	0.0
0.0	50.24	14.29	10.11	6.27	0.0	6.01	12.48	0.0
0.0	12.69	70.10	13.70	0.0	0.0	2.20	1.04	0.0
0.0	58.68	14.82	15.05	0.12	0.0	7.70	3.87	0.0
0.0	30.78	10.42	45.45	0.11	0.0	5.53	7.31	0.0
0.0	50.28	16.25	19.07	0.01	0.0	5.33	3.06	0.0
CVNB MEDIO =	50.94	VARVNB =	4.30					
CFEWMU MEDIO =	29.53	VARFEWMU =	3.52					

Replica 11 - Aero I

FILE: M6C10 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	0.62	0.05	36.41	1.33	0.0	57.97	10.33	
CVNB MEDIO =	10.05	VARVNB =	0.0					
CFEWMU MEDIO =	83.71	VARFEWMU =	0.0					

FILE: M4C310 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303


0.0	67.73	17.30	4.04	0.01	0.0	7.84	2.97	0.0
0.0	51.09	10.30	8.35	0.01	0.0	9.42	20.33	0.0
0.0	46.52	12.30	7.91	0.01	0.0	7.01	26.19	0.0
0.0	61.39	13.71	8.45	0.01	0.0	10.13	6.31	0.0
0.0	43.66	12.73	9.90	1.21	0.0	8.27	24.21	0.0
0.0	56.25	14.42	6.89	0.01	0.0	9.24	11.19	0.0
0.0	63.63	12.88	8.02	0.03	0.0	11.35	4.35	0.0
0.0	70.83	12.19	1.03	0.00	0.0	12.47	3.43	0.0
0.0	71.91	16.77	1.12	0.01	0.0	7.02	3.17	0.0
0.0	52.36	10.29	5.49	0.02	0.0	11.39	19.95	0.0
0.0	45.27	4.17	2.33	0.03	0.0	10.50	39.04	0.0
0.0	61.50	11.24	5.55	0.10	0.0	15.22	0.02	0.0
CVNB MEDIO =	71.09	VARVNB =	1.21					
CFEWMU MEDIO =	15.90	VARFEWMU =	1.02					

FILE: UTRUS10 RES A CNEA1-3158-VM/SP-CMS-REL3.1-PLC8401+-SL303

0.0	82.95	0.03	0.03	0.06	0.0	0.19	16.03	0.0
0.0	0.03	17.31	79.29	0.07	0.0	2.00	1.25	0.0
CVNB MEDIO =	50.53	VARVNB =	34.83					
CFEWMU MEDIO =	40.79	VARFEWMU =	28.72					

Rosa Piotrkowski

· ROSA PIOTRKOWSKI



PAUL A. JENKINS

DIRECTOR DE TESIS