

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE FASES EN ACERO INOXIDABLE  
ASTM A743 GRADO CA6NM MEDIANTE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE  
RAYOS X.

JESSIKA VIVIANA ROJAS MARÍN



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA - SEDE MEDELLÍN  
FACULTAD DE MINAS - ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES  
MEDELLÍN  
2009

IDENTIFICACIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE FASES EN ACERO INOXIDABLE  
ASTM A743 GRADO CA6NM MEDIANTE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE  
RAYOS X.

JESSIKA VIVIANA ROJAS MARÍN

DIRECTOR  
Ph. D ALEJANDRO TORO



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA - SEDE MEDELLÍN  
FACULTAD DE MINAS - ESCUELA DE INGENIERÍA DE MATERIALES  
GRUPO DE TRIBOLOGÍA Y SUPERFICIES - GTS  
MEDELLÍN  
2009

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN.....</b>	<b>8</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>10</b>
<b>2 ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>11</b>
2.1 GENERALIDADES.....	11
2.2 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS .....	11
2.3 ACERO INOXIDABLE ASTM A743 GRADO CA6NM.....	12
2.3.1 Fases presentes .....	14
2.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN EL ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO ASTM A743 GRADO CA6NM .....	16
2.4.1 Homogenización.....	16
2.4.2 Revenido .....	17
2.5 CUANTIFICACIÓN DE AUSTENITA RETENIDA .....	18
2.5.1 Dilatometría .....	19
2.5.2 Técnica de difracción de rayos X.....	21
<b>3 OBJETIVOS .....</b>	<b>30</b>
3.1 OBJETIVO GENERAL.....	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	30
<b>4 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>31</b>
4.1 MATERIAL DE ESTUDIO.....	31
4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	32
4.2.1 Difracción de rayos X.....	32
4.2.2 Microscopía Óptica de Luz reflejada (MOLR).....	39
<b>5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>40</b>
5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ACERO CA6NM A TEMPERATURA AMBIENTE .....	40
5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ACERO CA6NM CON EL AUMENTO DE LA TEMPERATURA EN EL INTERVALO ENTRE 25 Y 1000°C.....	42

5.3	CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ACERO CA6NM DURANTE EL REVENIDO A VARIAS TEMPERATURAS.....	47
5.4	CUANTIFICACIÓN DE FASES EN EL ACERO CA6NM DURANTE EL CALENTAMIENTO Y A TEMPERATURA AMBIENTE POSTERIOR AL REVENIDO...	52
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>61</b>
	<b>ANEXO 1</b> .....	<b>64</b>
	<b>ANEXO 2</b> .....	<b>65</b>
	<b>ANEXO 3</b> .....	<b>66</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Rangos de Cr y Ni en grados estándar en fundiciones resistentes al calor y a la corrosión [1][6].	12
<b>Figura 2.2.</b> Diagrama de fase de acero según contenido de cromo y níquel [16].	14
<b>Figura 2.3.</b> Estructuras cristalinas a) Cúbica de cuerpo centrado y b) Tetragonal de cuerpo centrado.	14
<b>Figura 2.4.</b> Estructura cristalina cúbica de caras centradas FCC	16
<b>Figura 2.5.</b> Diagrama de transformación de enfriamiento continuo para el acero CA6NM[4]	17
<b>Figura 2.6.</b> Variación de las propiedades mecánicas del acero CA6NM con la temperatura de revenido [4].	18
<b>Figura 2.7.</b> Curvas de dilatación para acero inoxidable CA6NM para identificación de las temperaturas de transformación de austenita [6].	20
<b>Figura 2.8.</b> Curva esquemática de dilatación [30]	21
<b>Figura 2.9.</b> Difracción en una celda cristalina y la derivación de la ley de Bragg [33].	22
<b>Figura 2.10.</b> Espectro de rayos X del cobre a) sin filtro y b) con filtro de Níquel [33].	22
<b>Figura 2.11.</b> Geometría Bragg-Brentano (Jenkins, 1989) [35][36].	23
<b>Figura 2.12.</b> Estructuras cristalinas de Austenita, Ferrita y Martensita.	24
<b>Figura 2.13.</b> Variación del parámetro de red de la austenita y martensita con el contenido de carbono [33][34].	24
<b>Figura 2.14.</b> Factor de Polarización-Lorentz	26
<b>Figura 4.1.</b> Esquema difractor X'Pert Pro MPD con cámara de calentamiento.	33
<b>Figura 4.2.</b> Cámara de calentamiento Anton Paar HTK16. 1) Mordaza de filamento de calentamiento. 2) Filamento de calentamiento. 3) Sistema para graduar la tensión del filamento. 4) Guía de termocuplas. 5) Bloque móvil para fijación de filamento 6) Tornillo para graduar tensión en el filamento.	34
<b>Figura 4.3.</b> Posicionamiento de la muestra en la platina de calentamiento.	35
<b>Figura 4.4.</b> Tapa de cámara de calentamiento. 1) Ventana para el paso de rayos X. 2) Visor de cuarzo.[42]	35
<b>Figura 4.5.</b> Perfil de calentamiento para análisis térmico de acero CA6NM.	36
<b>Figura 4.6.</b> Perfil de calentamiento y enfriamiento utilizado para el revenido.	37
<b>Figura 4.7.</b> Esquema de determinación de picos mediante la segunda derivada de la señal [43].	38
<b>Figura 4.8.</b> Perfil total de pico y separación de los perfiles generados por las $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ [43].	38
<b>Figura 5.1.</b> Difractograma del Acero CA6NM a temperatura ambiente, posterior al homogenizado.	41
<b>Figura 5.2.</b> Coeficiente de absorción atómica del hierro vs. Longitud de onda de la radiación incidente.	42
<b>Figura 5.3.</b> Variación de la posición del pico de difracción (011) de la martensita con el aumento de la temperatura entre 25 y 250°C	42
<b>Figura 5.4.</b> Avance de la posición del pico de difracción (011) de la martensita con el aumento de la temperatura entre 370 y 450°C	43

<b>Figura 5.5.</b> Variación de la distancia interplanar (d) de los planos (011) de la martensita con el aumento de la temperatura.	44
<b>Figura 5.6.</b> Evolución de los picos (011) de la Martensita (derecha) y (111) de la austenita en el intervalo de temperaturas entre 580 y 1000°C	45
<b>Figura 5.7.</b> Variación de la distancia interplanar d asociada a los picos $\gamma_{111}$ y $\alpha'_{011}$	47
<b>Figura 5.8.</b> Evolución de los picos (011) de la Martensita (Derecha) y (111) de la austenita a temperaturas de 600 y 620°C.	48
<b>Figura 5.9.</b> Influencia del posicionamiento de la muestra respecto al círculo del goniómetro	49
<b>Figura 5.10.</b> Difractogramas del Acero CA6NM a temperatura ambiente, posterior al revenido a diferentes temperaturas, obtenidos en plataforma Multipropósito.	50
<b>Figura 5.11.</b> Microestructura del acero CA6NM en estado homogenizado (a) y luego de revenido a diferentes temperaturas con tiempo de sostenimiento de 3h. b) Revenido a 580°C, c) Revenido a 620°C, d) Revenido a 640°C.	52
<b>Figura 5.12.</b> Cuantificación mediante difracción de rayos X de austenita formada a diferentes temperaturas y su comparación con resultados previos obtenidos por dilatometría [6].	53
<b>Figura 5.13.</b> Cuantificación mediante difracción de rayos X de máximo %austenita formada a diferentes temperaturas y su comparación con resultados previos obtenidos por dilatometría y resultados teóricos.	54
<b>Figura 5.14.</b> Curvas de dilatometría obtenidas durante el revenido a diferentes temperaturas para el acero inoxidable martensítico CA6NM.	55
<b>Figura 5.15.</b> Curvas de dilatación de la martensita y austenita al 100% y de enfriamiento de la mezcla compuesta por ambas fases desde una temperatura de revenido.	56
<b>Figura 5.16.</b> Curvas obtenidas mediante la técnica de dilatometría de la dilatación en función del tiempo a temperaturas de revenido de 580, 630, 650 y 700°C.	57
<b>Figura 5.17.</b> Curva hipotética de dilatometría representando la dilatación isotrópica y no isotrópica en un ciclo térmico [30].	58
<b>Figura 5.18.</b> Cuantificación mediante difracción de rayos X de austenita retenida a temperatura ambiente luego de revenidos a diferentes temperaturas.	58
<b>Figura 5.19.</b> Media y desviación estándar del porcentaje de de austenita retenida mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente luego de revenidos a diferentes temperaturas.	59

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Composición química del acero inoxidable ASTM A743 Grado CA6NM[9].....	12
<b>Tabla 4.1</b> Composición química obtenida para el material de estudio y valores permisibles por norma ASTM-A743 grado CA6NM.....	31
<b>Tabla 4.2.</b> Condiciones instrumentales para la obtención de los difractogramas .....	33
<b>Tabla 5.1.</b> Fracción de austenita formada durante el calentamiento, obtenida mediante dilatometría.	56

## RESUMEN

La técnica de difracción de rayos X a altas temperaturas fue aplicada al estudio de las transformaciones de fase en el acero inoxidable martensítico ASTM A743 grado CA6NM, material ampliamente usado en la fabricación de componentes hidráulicos por las excelentes propiedades mecánicas que ofrece.

Mediante la técnica de difracción de rayos X y en el intervalo de temperaturas entre 25-860°C se estudió la dilatación térmica del acero durante el calentamiento, se identificaron las temperaturas de transformación de fase así como la evolución isotérmica de las fases presentes a diferentes temperaturas.

Se presenta una metodología para la identificación y cuantificación de fases en el acero ASTM A743 grado CA6NM por el método de comparación directa a partir de los difractogramas obtenidos a temperaturas de 580, 600, 620, 640, 660, 680, 700°C y a temperatura ambiente posterior a tratamientos térmicos de revenido a éstas temperaturas.

Se observó un aumento en la fracción volumétrica de austenita retenida con tratamientos térmicos de revenido realizados entre 580 y 620°C donde se observó en la microestructura una martensita más fina y homogénea. Los resultados obtenidos fueron validados con análisis dilatométricos previos.



## **ABSTRACT**

High temperature X-ray diffraction was used for studying phase transformations in an ASTM A743 grade CA6NM cast martensitic stainless steel, which is widely used for manufacturing hydraulic components due to their excellent mechanical properties related to the amount of retained austenite in the microstructure.

Through X ray diffraction in the range between 25-860°C was analyzed thermal expansion during heating and phase transformation temperatures were identified, as well as the isothermal phase evolution at several temperatures.

A methodology to precisely identify and quantify phases in ASTM A743 grade CA6NM martensitic stainless steel at 580, 600, 620, 640, 660, 680 and 700°C using the direct comparison method was developed and used to determine the amount of the retained austenite in the microstructure at room temperature after different tempering treatments.

The volume fraction of retained austenite increased with tempering treatments performed in the range between 580-620°C, in which a refined and more homogeneous martensite was obtained. The results obtained by X-ray diffraction were compared to and validated with dilatometric measurements.

## 1 INTRODUCCIÓN

Las transformaciones de fase en aceros inoxidable martensíticos con contenidos bajos en carbono han sido objeto de estudio exhaustivo durante décadas, ya que como resultado de los tratamientos térmicos realizados al material se obtiene un porcentaje de austenita finamente dispersa en su microestructura, la cual dependiendo de la cantidad presente le otorga propiedades mecánicas específicas para la fabricación de componentes sometidos a altas exigencias. El control de la cantidad de austenita obtenida posterior a los tratamientos térmicos en el acero es, por tanto, importante para el desempeño de la pieza.

El análisis cuantitativo de la fracción volumétrica de las fases presentes en una aleación ferrosa, especialmente de austenita retenida, ha involucrado diversas técnicas tales como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía Mössbauer, dilatometría, permeabilidad magnética, entre otros. En este contexto, la técnica de difracción de rayos X fue desarrollada y se está posicionando como una de las más adecuadas para dicho fin, ya que permite cuantificar austenita retenida en pequeñas cantidades y en diversas microestructuras.

El presente trabajo se orienta al desarrollo de una metodología confiable para la identificación y cuantificación de fases a altas temperaturas y posterior a tratamientos térmicos de revenido en el acero inoxidable martensítico ASTM A 743 grado CA6NM mediante la técnica de difracción de rayos X. Esta técnica, aunque bastante precisa, requiere procedimientos y modelos de cuantificación desarrollados para cada aleación específica, muchos de los cuales se encuentran aún en estudio y validación.

## 2 ESTADO DEL ARTE

### 2.1 GENERALIDADES

Los aceros inoxidable son aleaciones a base de hierro, carbono, cromo, níquel, molibdeno entre otros elementos, que le confieren al material principalmente una excelente resistencia a la corrosión. En general, según la composición química de la aleación existen cuatro tipos principales de aceros inoxidable: ferríticos, martensíticos, austeníticos y duplex.

Estas aleaciones han sido fuente de estudio desde la primera guerra mundial, ya que, brindan una variedad de propiedades mecánicas para diversas aplicaciones [1][2].

### 2.2 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS

Los aceros inoxidable martensíticos son esencialmente aleaciones Fe-Cr que contienen entre 12 y 17 por ciento de Cr y tienen suficiente carbono (0.15 a 1.0%) para que se pueda producir, mediante el temple, una estructura martensítica a partir de la región de la fase austenítica[2].

Dentro de la gama de los aceros inoxidable martensíticos se destacan aquellos con un 13% de Cromo, a los cuales, se realizó posteriormente una adición de 4% de Níquel para mejorar su resistencia a la cavitación y al impacto, y se obtuvieron adicionalmente ventajas como:

- Mejor Resistencia a la corrosión
- Mayor grado de dureza
- Mayor resistencia a la fractura
- Mayor soldabilidad

La alta resistencia a la corrosión de los MSS 13%Cr-4%Ni se debe al contenido de cromo y carbono en el material. Estudios y modelos se desarrollaron para evaluar la dependencia de esta propiedad con estos dos elementos químicos presentes en el material y muestran que a bajos niveles de carbono, la resistencia a la corrosión aumenta, lo cual evidencia que los aceros inoxidable martensíticos con bajo contenido de carbono son más resistentes a la corrosión que los aceros martensíticos convencionales. Un grupo de estos aceros martensíticos se conocen con el nombre de aceros martensíticos blandos. Estos aceros tienen contenidos de C más bajos y contenidos de Ni más altos, y fueron desarrollados con el fin de mejorar la soldabilidad, la tenacidad y reducir la susceptibilidad al agrietamiento de los aceros al cromo, manteniendo sus niveles de resistencia. Esto es posible si el contenido de C se mantiene por debajo de 0.05% en peso y el contenido de Ni entre 3.5-6% en peso [3][4][5][6].

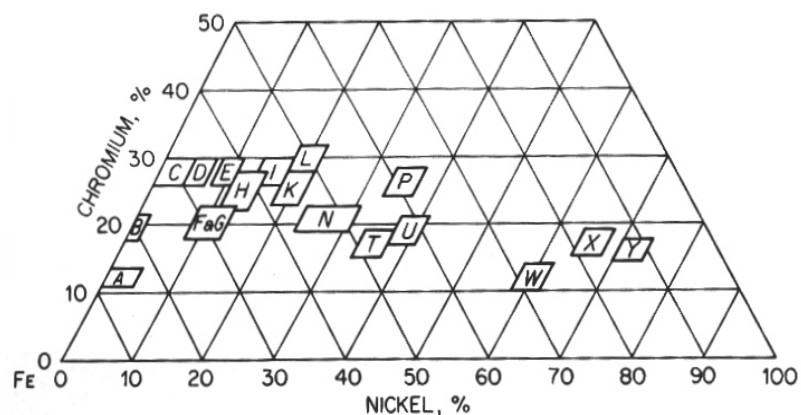
El desarrollo de estos aceros inoxidable comenzó alrededor del año 1950 en Suiza y posteriormente se expandió hacia otros países los cuales continuaron con su estudio, especialmente sobre su composición química, porcentajes de Ni, Cr y otros elementos presentes en la aleación.

Los aceros inoxidable martensíticos (MSS<sup>1</sup>) con bajo porcentaje de carbono se usan actualmente en la fabricación de componentes hidráulicos como turbinas, cuerpos de válvulas, propulsores, entre otros, debido a las propiedades mecánicas exigidas para tal fin, como la alta resistencia al impacto y a la cavitación [5][7][8][9].

### 2.3 ACERO INOXIDABLE ASTM A743 GRADO CA6NM

Dentro de los aceros inoxidable martensíticos se encuentra la aleación ASTM A743 grado CA6NM, la cual se desarrolló en la década de los 60 en Suiza y posteriormente se comenzó a utilizar en América alrededor de los años 70. Esta aleación se emplea desde hace algunos años en aplicaciones como fabricación de componentes de bombas, turbinas hidráulicas, propulsores, entre otros, por su excelente combinación de resistencia, soldabilidad y tenacidad, lo cual ha permitido su uso en estas aplicaciones [4].

El código CA6NM pertenece a la designación utilizada por el *High Alloy Product Group of the Steel Founders' Society of America*<sup>2</sup> y da información de la composición química del material, donde la primera letra (C) indica que este material es resistente a ataques corrosivos a temperaturas inferiores a 650 °C; la segunda letra, A, indica los contenidos de Cr y Ni, como se aprecia en la Figura 2.1; el número que sigue a las letras es el porcentaje máximo de carbono multiplicado por 100; y las últimas letras indican la presencia de otros elementos de aleación en el acero [1]. La composición química del acero inoxidable CA6NM se presenta en la *Tabla 2.1*.



**Figura 2.1.** Rangos de Cr y Ni en grados estándar en fundiciones resistentes al calor y a la corrosión [1][6].

**Tabla 2.1.** Composición química del acero inoxidable ASTM A743 Grado CA6NM [10].

<sup>1</sup> MSS: Sigla inglesa *Martensitic Stainless Steel*.

<sup>2</sup> La High Alloy Product Group of the Steel Founders' Society of America reemplazó al Alloy Casting Institute, o ACI.

UNS NO.	NOMBRE COMUN	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%Cr	%Ni	%Mo
J91540	CA6NM	<0,06	<1	<1	<0,03	<0,025	11,5-14,00	3,5-4,5	0,4-1

La composición química del material influye fuertemente en su microestructura. En el caso del acero inoxidable en cuestión, el contenido de Cr, Ni y C permiten la formación de la matriz martensítica a temperatura ambiente.

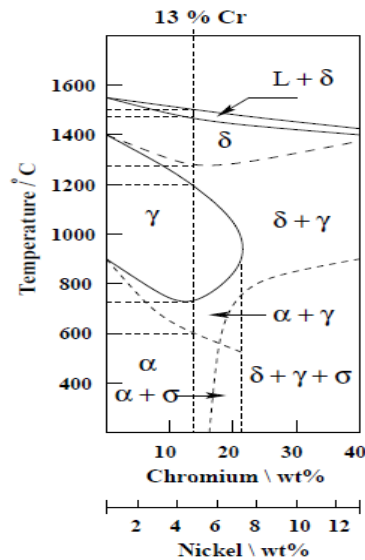
En la Figura 2.2 se presenta un diagrama de fases para un acero donde se tienen en cuenta el Cr y Ni como principales elementos de la aleación. Se observa que la aleación 13Cr/4Ni (contenido de Cr y Ni semejantes a los especificados en la norma ASTM A743 para un acero grado CA-6NM) solidifica completamente como ferrita entre 1500 y 1230 °C. La formación de austenita ocurre como proceso difusional en estado sólido, siendo relativamente lenta y dependiente de las velocidades de enfriamiento.

La transformación  $\gamma \rightarrow \alpha'$  es la típica reacción martensítica displasiva, no difusional, que a causa de la combinación de elementos de los que se constituye el acero CA6NM puede darse aún con tasas de enfriamiento lentas. Kulmburg *et al*, sugirieron el cálculo de las temperaturas de inicio de la transformación martensítica  $M_s$  para aleaciones según el contenido de C, Mn, Cr y Ni a partir de la siguiente expresión:

$$M_s = 492 - 125C - 65.5Mn - 10Cr - 29Ni \text{ (}^\circ\text{C)} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Que para el caso del acero CA6NM podría ser de hasta 260°C [6][11]. El final de la transformación martensítica  $M_f$  es un tanto más incierto, algunos autores señalan que podría estar unos 150°C por debajo de  $M_s$  [12]. Sin embargo, estas temperaturas pueden variar un poco en el material, aún con la misma composición química, dependiendo de la tasa de enfriamiento desde la austenización, así como de la temperatura de austenización empleada.

En condiciones de solidificación propias del enfriamiento de la fundición algo de ferrita queda estabilizada químicamente en el material y de igual forma, durante el proceso de tratamiento térmico de homogenización y posterior revenido algo de austenita queda retenida, ocasionando que la microestructura final sea una matriz martensítica con pequeñas fracciones de ferrita delta y austenita estable[13].

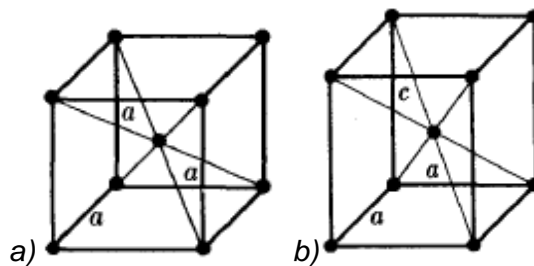


**Figura 2.2.** Diagrama de fase de acero según contenido de cromo y níquel [16].

En aceros con 13% Cr con concentraciones de 0.04 a 0.06 % de C se pueden precipitar carburos de la forma  $M_{23}C_6$  en los límites de grano de la austenita reduciendo en algunos casos, la tenacidad y resistencia a corrosión del material[9].

### 2.3.1 Fases presentes

**Martensita.** Esta microestructura es predominante en los aceros inoxidables martensíticos. La martensita presenta una estructura cristalina tetragonal de cuerpo centrado como se muestra en la Figura 2.3, sin embargo para el caso del acero inoxidable CA6NM puede ser considerada como bcc debido a su bajo contenido de carbono y por lo cual la relación  $c/a$  en la celda tetragonal es aproximadamente igual a uno.



**Figura 2.3.** Estructuras cristalinas a) Cúbica de cuerpo centrado y b) Tetragonal de cuerpo centrado.

La influencia de los elementos aleantes en el parámetro de red de la martensita se expresa mediante la siguiente ecuación [14][15]:

$$d_{(011)BCC} = \frac{a_{BCC}}{\sqrt{2}}$$

**Ecuación 2.2**

$$a_{BCC} = 2.8664 + \frac{(a_{Fe} - 0.279M_C)^2(a_{Fe} + 2.496M_C) - a_{Fe}}{3a_{Fe}^2} - 0.03M_{Si} + 0.06M_{Mn} + 0.07M_{Ni} + 0.31M_{Mo} + 0.05M_{Cr} + 0.096M_V$$

Donde  $M_i$  corresponde a la fracción molar del elemento  $i$  en la fase y el parámetro de red ( $a_{Fe}$ ) para el hierro puro tiene un valor de 2.8664 Å. Para el caso particular del acero inoxidable martensítico CA6NM el parámetro de red es de 2.88 Å.

La transformación de la martensita es atérmica, y la cantidad que se forma depende del subenfriamiento al cual se someta el material por debajo de la temperatura  $M_s$ , más no del tiempo de sostenimiento en una determinada temperatura. *Marburger y Koistinen* desarrollaron una relación en la que se calcula el volumen de martensita formado por el subenfriamiento.

$$V_m = e^{(-0.011(M_s - T_q))}$$

### Ecuación 2.3

Donde  $V_m$  es la fracción de martensita formada, y  $T_q$  es la temperatura de subenfriamiento por debajo de  $M_s$  [16].

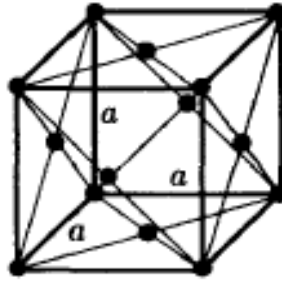
Aceros que contienen menos de 0.2 % C en peso tienden a formar martensita deslizada con apariencia de listones finos al microscopio óptico, los cuales se ubican paralelamente uno al otro, y a su vez se agrupan en bloques o paquetes.

**Ferrita delta.** La ferrita  $\delta$  y la  $\alpha$  representan el mismo tipo de cristal, caracterizado por su estructura cúbica centrada en el cuerpo. La distinción que se hace entre ellas procede de la reacción a partir de la cual se forma una u otra fase: se llama ferrita  $\delta$  a aquella que es formada del líquido, y ferrita  $\alpha$  a aquella que se forma de la austenita. Los dos tipos de ferrita tienen apariencias diferentes en su microestructura e influyen de manera distinta en las propiedades del material.

La presencia de este tipo de ferrita en los aceros inoxidables martensíticos es indeseable, dado su efecto negativo sobre las propiedades mecánicas del material, tales como provocar empobrecimiento de cromo en las zonas aledañas y la reducción en la resistencia al impacto debido a la intercara totalmente incoherente entre la ferrita delta y la martensita, que facilita la nucleación y crecimiento de grietas. Por estas razones se hace necesario predecir el contenido de ferrita  $\delta$  en el acero.

El factor de Kaltenhauser se desarrolló para predecir el contenido de ferrita delta de un acero en función de su composición química y de acuerdo con este se predice que para el acero CA6NM la concentración en de ferrita  $\delta$  podría llegar hasta un 7.6% [6][16].

**Austenita retenida.** La austenita presenta una estructura cristalina cúbica de caras centradas fcc mostrada en la Figura 2.4, para la cual el parámetro de red depende de la composición química de dicha fase en especial del contenido de carbono.



**Figura 2.4.** Estructura cristalina cúbica de caras centradas FCC

Una expresión utilizada para calcular el parámetro de red de la austenita a temperatura ambiente esta dada por [14][15]:

$$d_{(111)FCC} = \frac{a_{FCC}}{\sqrt{3}}$$

**Ecuación 2.4**

$$a_{FCC} = 3.5780 + 0.033X_C + 0.00095X_{Mn} - 0.0002X_{Ni} + 0.0006X_{Cr} + 0.0056X_{Al} + 0.0031X_{Mo} + 0.0018X_V$$

La Presencia de la austenita a temperatura ambiente en los aceros inoxidable martensíticos se debe a dos fenómenos diferentes:

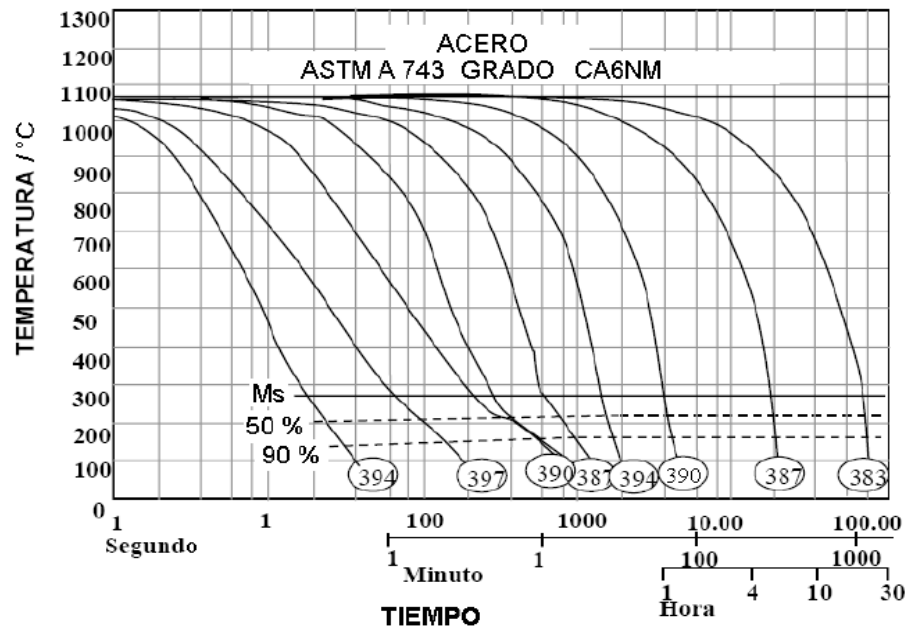
- Transformación incompleta de la martensita: la adición de elementos sustitucionales como Ni y Mo ocasionan una disminución en la temperatura de inicio de la martensita ( $M_s$ ) en regiones localizadas de la estructura y como consecuencia de esto, al enfriar parte de la fase austenítica aún permanece a temperatura ambiente.
- Por tratamiento térmico intercrítico: Cuando el material es llevado a temperatura por encima del inicio de la transformación a austenita. La estabilidad de esta austenita depende del tiempo de sostenimiento y de que tan por encima de la temperatura de inicio de la austenita sea llevado el material. Dado que esta transformación es difusional, la austenita se enriquece en elementos como níquel, carbono y nitrógeno. El anterior enriquecimiento disminuye  $M_s$  por debajo de la temperatura ambiente, y por consiguiente esta austenita permanece estable después del enfriamiento. A temperaturas más elevadas de tratamiento térmico, el contenido de austenita formada aumenta, el enriquecimiento relativo de elementos estabilizadores se reduce y durante el enfriamiento la austenita formada es más susceptible a transformarse en martensita [6][16] [1][18].

## 2.4 TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN EL ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO ASTM A743 GRADO CA6NM

### 2.4.1 Homogenización

El proceso de homogenización consiste en elevar a una alta temperatura el material para homogenizar por difusión su microestructura. Según la Norma ASTM A743 la temperatura para realizar el proceso es de 1010°C [1][10], aunque algunos autores recomiendan temperaturas entre 1030-1065°C [4], este material puede ser templado al aire o en aceite y debido a su alta templabilidad ocasionada por su composición química, ocurre la transformación martensítica aún con altos tiempos de enfriamiento como se observa en la Figura 2.5.





**Figura 2.5.** Diagrama de transformación de enfriamiento continuo para el acero CA6NM[4]

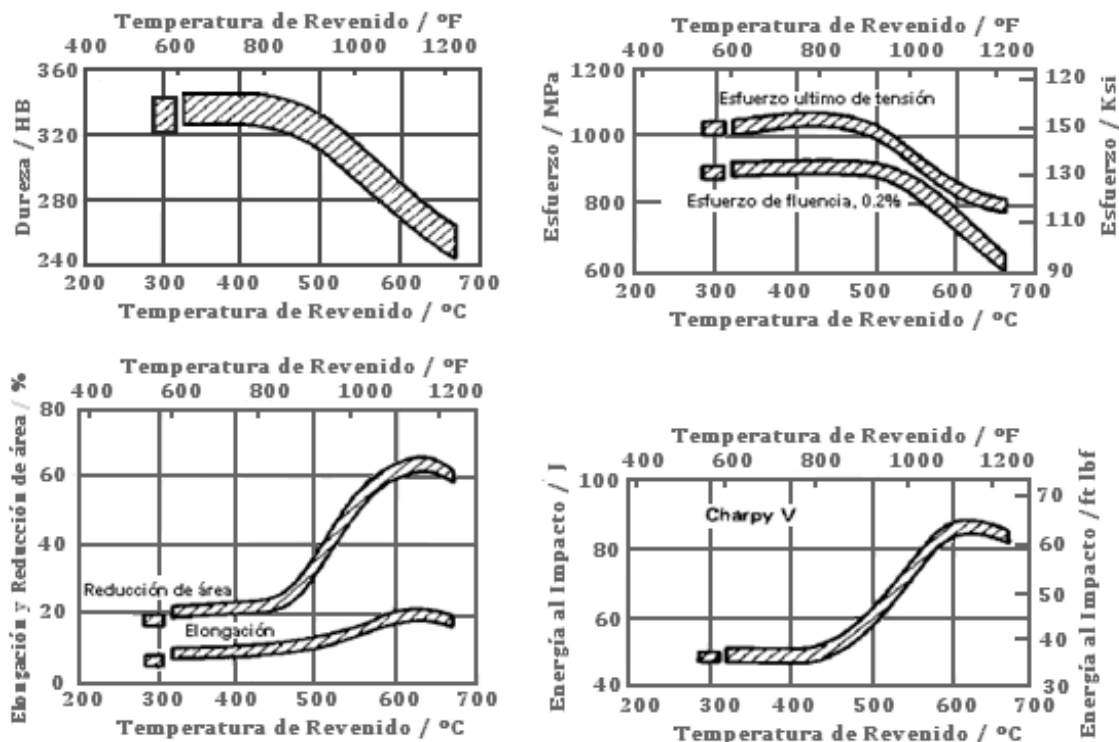
## 2.4.2 Revenido

El revenido es un tratamiento térmico posterior al homogenizado del material el cual tiene como propósitos fundamentales:

- Aliviar tensiones en el material.
- Reducir la cantidad de dislocaciones.
- Recristalizar y descomponer austenita retenida.
- Precipitar carburos y formar austenita estable.

El revenido del acero CA6NM se realiza a temperaturas superiores a la temperatura de inicio de la transformación a austenita  $A_{c1}$ , por lo que, durante el tratamiento parte del material se transforma en austenita, convirtiéndose en un revenido ínter crítico. A estas temperaturas se consigue la menor reducción de la resistencia a la tracción, con un simultáneo incremento de la resistencia al impacto como resultado de la disociación de la martensita y la influencia de austenita finamente dispersa que permanece después del enfriamiento (estabilizada por procesos de segregación)[5].

Según la norma ASTM A743 el revenido para los aceros CA6NM se realiza en el intervalo de temperaturas de 565-620°C donde tiende a producirse austenita estable (Tipo I) aquella sub-microscópica y finamente dispersa que permanece después del enfriamiento y junto con la martensita revenida otorga al material una combinación de dureza y tenacidad adecuadas para el uso en rodets hidráulicos. A temperaturas superiores a 620°C una cantidad de austenita inestable (Tipo II) transforma durante el enfriamiento a martensita, esto aumenta la dureza y fragilidad del material, las cuales son características indeseables para la aplicación [4][10]. En la Figura 2.6 se presenta las curvas de dependencia de las propiedades mecánicas con la temperatura de revenido, donde es posible observar un cambio de la pendiente de estas curvas a temperaturas superiores a 500°C.



**Figura 2.6.** Variación de las propiedades mecánicas del acero CA6NM con la temperatura de revenido[4].

Una característica importante de la austenita retenida, además de promover una disminución en la dureza, es suministrar al material un incremento en el coeficiente de expansión, por tanto este puede ser utilizado en aplicaciones donde el material puede sufrir variaciones drásticas en la temperatura de operación [4].

El control del porcentaje de austenita retenida en el material obtenida mediante los tratamientos térmicos es primordial para el adecuado desempeño de las piezas en las aplicaciones hidráulicas [4][19].

## 2.5 CUANTIFICACIÓN DE AUSTENITA RETENIDA

La cuantificación de la austenita retenida ha sido fuente de estudio desde principios de la década de 1930, es por esto importante destacar la evolución que ha tenido el estudio de dicha área.

La importancia de la cuantificación de la austenita formada mediante un tratamiento térmico en aceros inoxidables bajos en carbono, radica en las características que le confiere al material cuando se encuentra finamente dispersa. El análisis de esta fase es algo complejo ya que puede tener efectos positivos y negativos en el desempeño del material según la cantidad presente, por ejemplo puede tener efectos en la dureza, en el límite elástico, y en la estabilidad dimensional del material [4][5][7][19][20].

El estudio de esta fase comenzó con técnicas metalográficas. El análisis cuantitativo mediante microscopía óptica resulta generalmente satisfactorio cuando el porcentaje de

austenita en el material es superior al 15%. La permeabilidad magnética es otra de las técnicas empleadas que involucra las propiedades magnéticas del material aprovechando las respuestas de las fases presentes como la similitud entre ferrita y martensita y éstas diferentes a la austenita que no presenta respuesta magnética, sin dejar de lado las limitaciones de esta técnica cuando hay presencia de cementita. Sin embargo esta técnica resulta poco confiable para porcentajes de austenita inferiores al 10%. Las técnicas dilatómetricas han sido también de gran utilidad en la cuantificación de austenita retenida [19][20][21][22][23][24].

Los avances en la cuantificación de la austenita retenida se han dado con el desarrollo de la técnica de difracción de rayos X y se han venido realizando estudios al respecto ya que es una técnica que guarda información muy valiosa sobre material analizado.

Varias aproximaciones se han aplicado en los estudios por difracción de rayos X en la cuantificación de la austenita retenida. Inicialmente la cuantificación estaba basada en patrones estándar donde se tenía un material 100% austenítico y con base en éste se realizaba la cuantificación mediante un factor de conversión. Posteriormente el análisis del área bajo la curva, es decir la intensidad integrada de los picos obtenidos en el difractograma descartó la necesidad de un patrón ó estándar, ya que la martensita presente se podría emplear como un estándar interno.

Una de las ecuaciones empíricas para predecir la cantidad de austenita retenida en aceros con contenidos de carbono entre 0.37 a 1.1% fue desarrollada por *Koistinen and Marburger*, ver ecuación 2.5. Esta ecuación estaba basada en la composición del acero, donde la composición química era importante para estimar la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$ .

$$V_A = e^{(-0.011(M_s - T_q))}$$

**Ecuación 2.5**

$$M_s (^\circ\text{C}) = 561 - 474C - 33Mn - 17Cr - 17Ni - 21Mo$$

Un aspecto que debe mencionarse es la textura de la muestra analizada, ya que para realizar un análisis mediante difracción de rayos x, el pulido de las muestras es crucial, pues esto puede distorsionar el difractograma y por tanto los resultados obtenidos.

En el desarrollo de esta área se han propuesto diferentes aproximaciones para la cuantificación de la austenita retenida, sin embargo actualmente existen modelos teóricos de cuatificación de fases que pueden ser útiles para su estudio y que involucran parámetros reales como los factores de operación, configuración geométrica del equipo y propiedades del material, como el coeficiente de atenuación, entre otros [19][20].

### **2.5.1 Dilatometría**

El estudio de todos los aspectos que puedan modificar la microestructura de un acero durante los tratamientos térmicos ha sido de vital importancia ya que de esto dependen las propiedades mecánicas del material y por tanto sus posibles aplicaciones industriales. La dilatometría es una de las técnicas mas utilizadas en el estudio de las transformaciones sólido-sólido que permite un monitoreo en tiempo real de las transformaciones en el material en términos del cambio dimensional con la aplicación de ciclos térmicos.

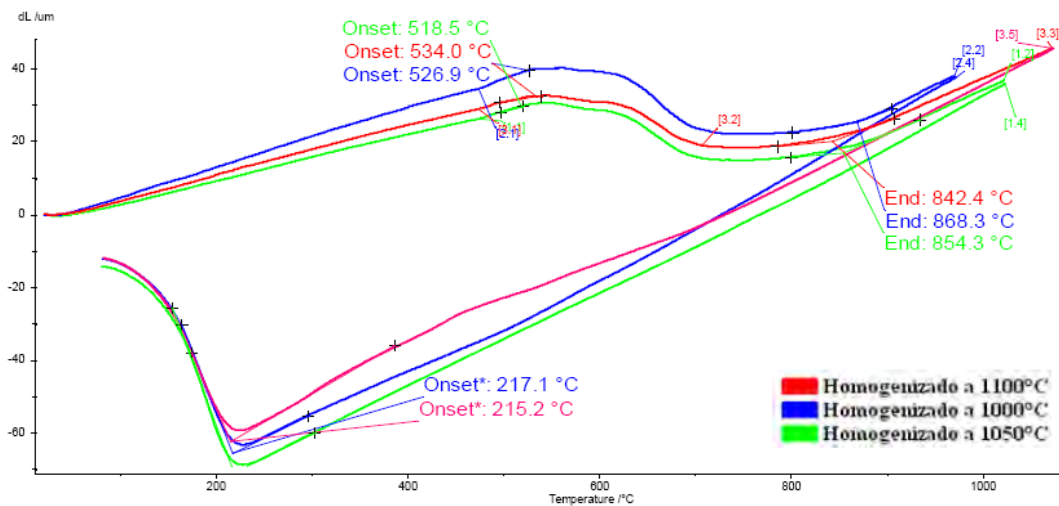
La importancia de la dilatometría radica en el cambio dimensional del material analizado debido a cambios de temperatura, lo cual representa cambios en el volumen específico. Un análisis mediante dilatometría se puede representar por una curva que presenta la variación longitudinal de la muestra vs. Temperatura ( $dL/L_0 = f(T)$ ) donde  $L_0$  es la longitud inicial de la muestra. Esta curva permite apreciar el intervalo donde tienen lugar las transformaciones de fase en el material [25][26][27][30].

La dilatación térmica ocurre como consecuencia de la naturaleza de las fuerzas interatómicas lo cual es tema de estudio en el estado sólido. De dichos estudios surge una teoría que relaciona el calor específico a volumen constante y el coeficiente de dilatación térmica lineal ( $\alpha = (\Delta L/L) / \Delta T$ ).

Los datos obtenidos mediante el análisis dilatométrico se grafican en un plano cartesiano donde la abcisa representa la temperatura y la ordenada el cambio de longitud relativa, las curvas obtenidas son generalmente de forma sigmoideal. La importancia de estas curvas radica en que representan las temperaturas donde ocurren transformaciones de fase en el material y se observa en aquellos puntos de la grafica donde el coeficiente de dilatación térmico varía, es decir, se presenta un cambio brusco de la pendiente de la curva. Adicionalmente mediante estas curvas dilatométricas es posible cuantificar las fases presentes en el material en los lugares donde se presenta la transformación [25].

La norma *ASTM A 1033 – 04* se aplica en la determinación de las transformaciones de fase de un acero hipoeutectoide, es decir, cuyo porcentaje de carbono es menor al de la composición eutectoide, que se encuentra aproximadamente en 0.8% peso de carbono. Las transformaciones de fase se analizan mediante un dilatómetro que permite monitorear las variaciones de la longitud de un material debido a cambios de temperatura [28].

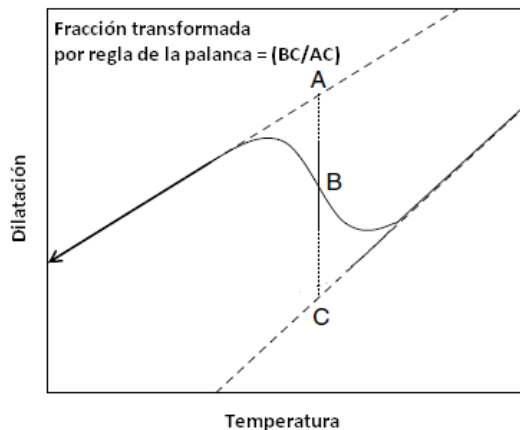
Los estudios mediante la técnica de dilatometría del acero inoxidable CA6NM muestran resultados de la dilatación del material con la temperatura (ver Figura 2.7) donde se identifican las temperaturas de inicio de transformación de la austenita y temperatura de austenización ( $Ac_1$  y  $Ac_3$ ) y la temperatura de transformación martensítica  $M_s$  [4][6].



**Figura 2.7.** Curvas de dilatometría para acero inoxidable CA6NM para identificación de las temperaturas de transformación de austenita [6].

Para el acero inoxidable CA6NM se reportan valores de Ac1 entre 518.5-534.0 °C, Ac3 entre 842.4-868.3°C y Ms entre 215.2-227.3°C [6].

El método convencional para calcular la fracción de volumen de una fase específica de una curva de dilatometría es la llamada *regla de la palanca*. La curva dilatométrica muestra una expansión térmica lineal característica de cierta fase en el intervalo de temperatura donde no ocurre ninguna transformación, los dos segmentos lineales de la curva son extrapolados como se muestra en la Figura 2.8, la fracción de la fase transformada a una temperatura dada se evalúa por la posición relativa de la curva dilatométrica medida a las líneas extrapoladas.



**Figura 2.8.** Curva esquemática de dilatometría[30]

En principio, la regla de la palanca es válida solo en el caso donde la transformación ocurre de una fase específica a otra [28][29][30][31].

Otro de los aspectos importantes que se asumen en el modelo para la cuantificación de fases mediante dilatometría es que los cambios en el volumen durante la transformación ocurren isotrópicamente. Esto significa que las mediciones de dilatación solo reflejan una variación unidimensional que se origina del cambio isotrópico del volumen asociado con la transformación. En general, los cambios en el volumen no ocurren isotrópicamente durante una transformación de fase [29].

## 2.5.2 Técnica de difracción de rayos X

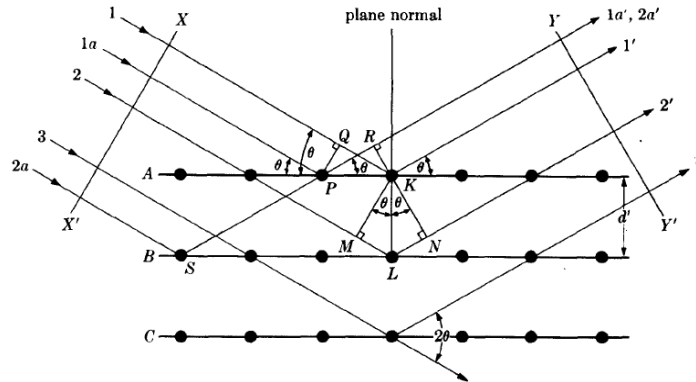
### Análisis Cualitativo mediante Difracción de rayos X.

El análisis químico mediante difracción de rayos X (XRD) se fundamenta en que una determinada sustancia siempre produce un patrón de difracción característico, fenómeno que consiste en la dispersión de los rayos X por las nubes electrónicas que rodean a los átomos del cristal, siguiendo un patrón que depende del tipo de átomo, de la estructura cristalina y de la longitud de onda de los rayos X. El patrón observado es el resultado de la interferencia constructiva y destructiva de la radiación dispersada por todos los átomos y la analogía con reflexión ordinaria es el resultado de la regularidad del ordenamiento atómico en un cristal. El fenómeno de difracción en un cristal como se observa en la Figura 2.9, se describe mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d' \text{Sen}\theta$$

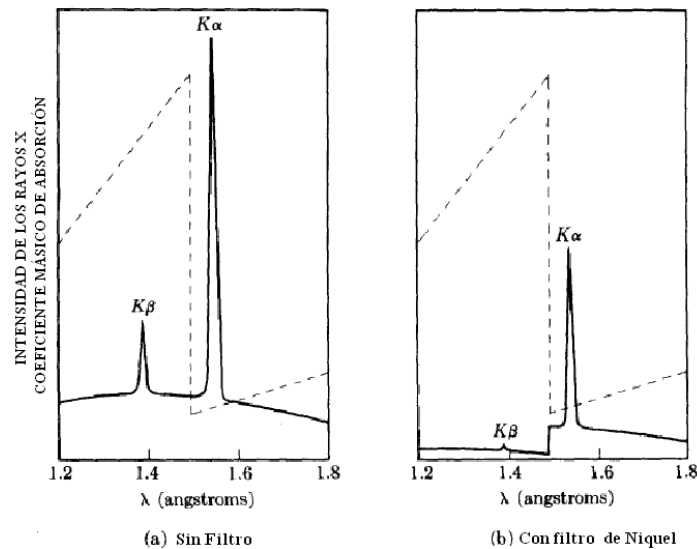
Ecuación 2.6

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente,  $d'$  es la distancia interplanar asociada a una familia de planos con índices de Miller (hkl) y parámetros de red (a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) y  $\theta$  es el ángulo al cual ocurre difracción.



**Figura 2.9.** Difracción en una celda cristalina y la derivación de la ley de Bragg[33].

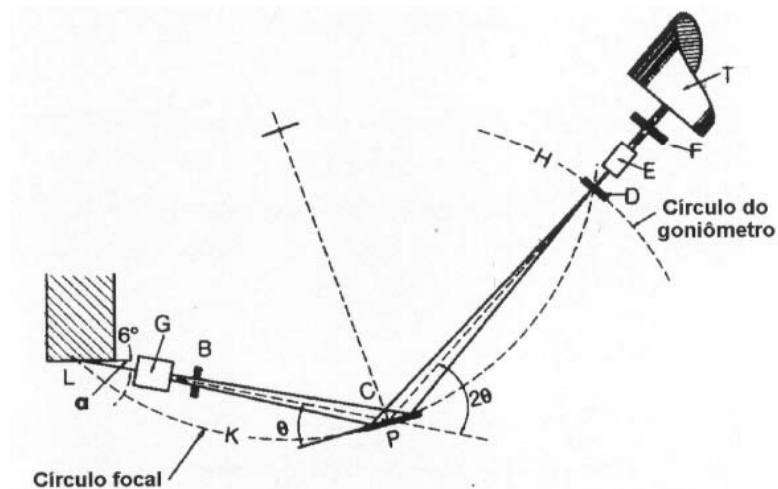
Los equipos tradicionales de difracción ó difractómetros, constan de un tubo de rayos X que, junto con un filtro a la salida del haz de un material que su línea de absorción de borde se encuentre entre la línea  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  puede obtenerse radiación monocromática  $K_{\alpha}$  como se aprecia en la *Figura 2.10*.



**Figura 2.10.** Espectro de rayos X del cobre a) sin filtro y b) con filtro de Niquel [33].

En la mayoría de los difractómetros comercialmente disponibles el tubo y el detector de rayos X generalmente se disponen en una configuración conocida como Bragg-Brentano (otra configuración utilizada es la *Seemann-Bohlin*) que permite la obtención de información a un ángulo  $2\theta$ . En la *Figura 2.11* se esquematiza la geometría Bragg-Brentano y los elementos que constituyen la configuración óptica del equipo de difracción.

A la salida del tubo de rayos X (L) se ubica el filtro, las rejillas Soller o colimadores paralelos (G) y la rejilla de divergencia (B). La muestra (C) se ubica en el centro del círculo del goniómetro. Los rayos X difractados convergen a una rejilla receptora (D) y luego atraviesan un segundo conjunto de colimadores (E).



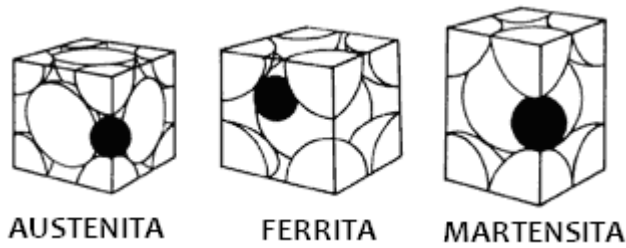
**Figura 2.11.** Geometría Bragg-Brentano (Jenkins, 1989) [35][36].

Mediante difracción de rayos X se obtiene una señal que consiste de un conjunto de picos registrados en un espectro de intensidad vs. Angulo  $2\theta$  que constituyen el difractograma. Estos picos sobresalen de un *background* (o línea base) cuya intensidad varía según el material analizado y el material del ánodo en el tubo de rayos X. Una de las razones principales del aumento del background es cuando se produce efecto fotoeléctrico en el material analizado debido a la radiación incidente, fenómeno conocido como fluorescencia.

El fenómeno de difracción de rayos X, permite realizar un análisis cualitativo de una sustancia particular mediante la identificación del difractograma presentado, adicionalmente con esta técnica también es posible realizar un análisis cuantitativo, ya que la intensidad de las líneas de difracción de una determinada fase en una mezcla depende de la proporción de la fase en dicha mezcla.

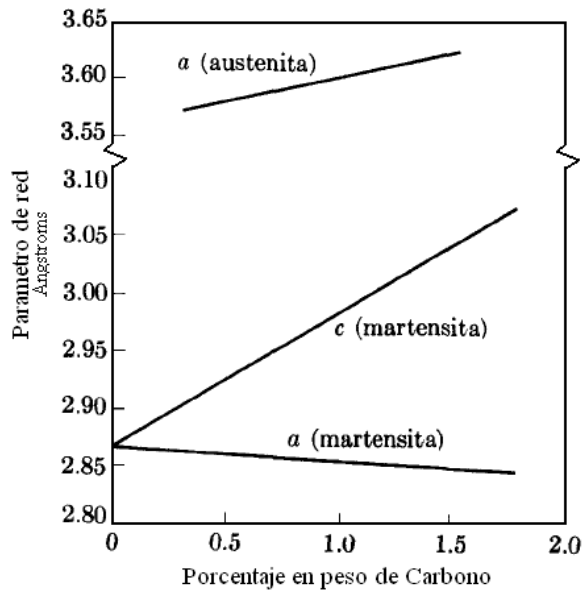
Una característica del análisis por difracción de rayos X es el enfoque directo a la sustancia y no a los elementos químicos constituyentes, es decir, que si la mezcla posee la fase  $A_xB_y$ , el análisis da información sobre esta fase, sin embargo no informa sobre los elementos constituyentes A y B.

Un ejemplo importante es el caso del análisis mediante difracción de rayos X de un acero inoxidable compuesto por elementos como hierro, carbono, manganeso, níquel, cromo, entre otros. Este análisis provee información de las fases presentes en la muestra, como austenita, ferrita, martensita, entre otras, las cuales presentan estructuras cristalinas definidas como se puede observar en la Figura 2.12, aunque no proporciona información precisa sobre la composición química del material, sin embargo esta influye en la posición angular y la intensidad de los picos de difracción.



**Figura 2.12** Estructuras cristalinas de Austenita, Ferrita y Martensita.

Debido a la importancia del contenido de carbono en el acero, estudios realizados mediante difracción de rayos X mostraron la variación del parámetro de red con el contenido de este elemento. Los resultados de esta relación se presentan en la Figura 2.13 (C.S Roberts. *Transactions AIME* 191 (1953) 203).



**Figura 2.13.** Variación del parámetro de red de la austenita y martensita con el contenido de carbono [33][34].

Otra aplicación del análisis cualitativo mediante XRD es la posibilidad de distinguir las diferentes modificaciones alotrópicas de una misma sustancia ya que los patrones de difracción de cada una de ellas son diferentes, claro está, por las variaciones en la estructura cristalina o en el grado de cristalinidad de la sustancia.

La identificación de fases en una mezcla se realiza mediante la comparación del patrón presentado por la mezcla con patrones que hacen parte de una base de datos, donde una combinación de varios de ellos puede generar la mezcla analizada, esta tarea puede resultar dispendiosa si no se tiene información sobre la muestra analizada ya que las bases de datos actuales son extensas. La generación de estas bases de datos ha sido tarea de institutos dedicados a esta actividad específica, como es el caso del ICDD *Internacional Center for Diffraction Data*, el cual ha venido trabajando desde el año 1970, y no solo en la generación de nuevos patrones, sino también en el refinamiento de los existentes. Alrededor de 62000 patrones estándar posee actualmente este centro los



cuales están subdivididos elementos, aleaciones, componentes orgánicos, minerales, entre otros.

La preparación de la muestra para realizar un análisis mediante difracción de rayos X es fundamental, ya que aspectos como la rugosidad y orientaciones preferenciales modifican la intensidad de los picos y esto conlleva a una interpretación errónea del difractograma (patrón de difracción) [33][39].

### **Intensidad de los picos de patrón de difracción**

Los factores que influyen en la intensidad de los picos de difracción para una fase específica son principalmente instrumentales, propios de la naturaleza de la muestra y de su preparación para el análisis mediante la técnica. Los factores que afectan la intensidad relativa de los picos de difracción son[33][35][36][37]:

- Factor de estructura (F)

Este factor expresa la razón entre la amplitud de onda dispersada por todos los átomos de la celda unitaria y la amplitud de la onda dispersada por un electrón, por lo que depende del tipo de estructura cristalina y de los tipos de átomos que la conforman. El factor de estructura se expresa como:

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{2\pi i(uh + vk + wl)}$$

**Ecuación 2.7**

Donde la sumatoria se extiende a todos los N átomos de la celda unitaria y u, v y w representan las posiciones fraccionadas de los átomos en la celda.

El factor de dispersión atómica  $f_n$  se utiliza para describir la eficiencia de dispersión de un determinado átomo en cierta dirección, y se expresa como la razón entre la amplitud de la onda dispersada por un átomo y la amplitud de la onda dispersada por un electrón, este factor depende del ángulo de incidencia de la radiación y varía con  $\sin\theta/\lambda$ . El tratamiento dado al cálculo del factor de dispersión atómica se basa en dos consideraciones:

- a) La longitud de onda de la radiación incidente es mucho mas pequeña que la longitud de onda de absorción de borde de cualquier átomo presente en el material.
- b) La distribución de los electrones en el átomo tiene simetría esférica.

Si la primera condición no se satisface es necesaria una corrección de dispersión. La corrección puede ser expresada de la siguiente forma:

$$f = f_o + \Delta f' + i f''$$

**Ecuación 2.8**

Donde  $f$  es el factor de dispersión corregido y  $\Delta f'$  y  $\Delta f''$  son la parte real e imaginaria de la corrección. La parte imaginaria representa un pequeño cambio de fase en la radiación dispersada [37].

- Factor de Lorentz-polarización (Lp)

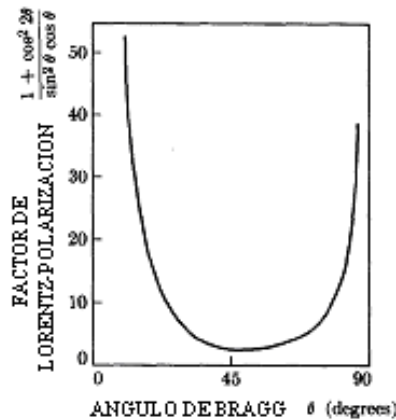
Este factor es un factor geométrico que disminuye las intensidades integradas de los picos de difracción en ángulos intermedios entre 40° y 60° comparado con ángulos fuera de este intervalo.

La radiación característica de un tubo de rayos X se considera no polarizada, pero esta radiación queda polarizada luego de ser difractada, La polarización depende del ángulo de dispersión y el factor de polarización para los rayos X según la teoría clásica es (Klug y Alexander 1974):

$$P(\theta) = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

Este factor alcanza su valor máximo para  $\theta = 0^\circ$  y  $\theta = 90^\circ$  y tiene un valor mínimo para  $\theta = 45^\circ$  como se muestra en la Figura 2.14. Esto tiene el efecto de aumentar las intensidades para ángulos muy pequeños y para ángulos muy grandes. La expresión para el factor de polarización-Lorentz esta dada por:

$$LP = \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad \text{Ecuación 2.10}$$



**Figura 2.14.** Factor de Polarización-Lorentz

- Factor de Multiplicidad (p)  
El factor de multiplicidad se define como el número familias de planos que poseen el mismo espaciado interplanar y para los cuales los rayos X incidentes difractan al mismo ángulo (ángulo de Bragg) y por tanto contribuyen a un mismo pico de difracción. Este factor es función de los índices (hkl) y depende del sistema cristalino.
- Factor de temperatura ( $e^{-2M}$ ).  
Este factor tiene en cuenta las vibraciones de los átomos alrededor de su posición media en la celda unitaria. El incremento de las vibraciones térmicas con el aumento de la temperatura tiene principalmente tres efectos:
  - a) Expansión de la celda unitaria ocasionando cambios en la distancia entre planos y por tanto variaciones en el ángulo de bragg.

- b) Disminución de la intensidad de los picos de difracción.
- c) Aumento del Background

El Factor M depende tanto de la amplitud de vibración atómica  $u$  como del ángulo de difracción  $2\theta$ , sin embargo el cálculo exacto del desplazamiento medio cuadrático de los átomos como función de la temperatura es difícil. Debye presentó la siguiente expresión para el cálculo de M:

$$M = \frac{6h^2T}{mk\Theta^2} \left[ \phi(x) + \frac{x}{4} \right] \left( \frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad \text{Ecuación 2.11}$$

Donde h es la constante de Planck, T es la temperatura absoluta, m es la masa del átomo  $\Theta$  es la temperatura de Debye característica de cada sustancia en  $^\circ\text{K}$ ,  $x = \Theta/T$  y  $\phi(x)$  es una función tabulada para diferentes valores de  $\Theta$ . Dado que  $m = A/N$  donde A es el número atómico y N es el número de Avogadro el coeficiente fuera de los paréntesis en la ecuación 2.11 queda expresado como:

$$\frac{6h^2T}{mk\Theta^2} = \frac{(6)(6.02 \cdot 10^{26})(6.63 \cdot 10^{-34})^2 T}{A\Theta^2 (1.38 \cdot 10^{-23})(10^{-20})} = \frac{1.15 \cdot 10^4 T}{A\Theta^2}$$

Con  $\lambda$  en ángstroms. La ecuación 2.10 sólo se aplica a elementos con estructuras cristalina cúbica.

La relación entre los factores anteriormente descritos y la intensidad integrada del pico de difracción se expresa como:

$$I = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^4}{m^2} \right] \left( \frac{1}{v^2} \right) |F|^2 P \left( \frac{1 + \cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \left( \frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad \text{Ecuación 2.12}$$

$$K = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{m^2} \right]$$

Donde el término  $K$  es una constante que depende de la configuración del difractor y en el cual:

- $I_0$ : Intensidad del haz incidente ( $\text{J} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )
- A: Área de la sección transversal del haz incidente ( $\text{m}^2$ )
- $\lambda$ : Longitud de onda del haz incidente (m)
- r: Radio del círculo del difractor (m)
- $\mu_0$ : Permitividad eléctrica del vacío  $4\pi \times 10^{-7} \text{ m kg C}^{-2}$
- e: Carga del electrón (C)
- m: Masa del electrón (kg)
- $\mu$ : Coeficiente lineal de absorción ( $\text{m}^{-1}$ )

### Análisis cuantitativo mediante difracción de rayos X

El desarrollo de la técnica de difracción de rayos X inicialmente involucró el estudio y publicación de patrones de difracción de diferentes materiales cristalinos. Posteriormente se desarrolló el análisis cuantitativo mediante dicha técnica.

Diversos métodos de cuantificación mediante XRD se han desarrollado y han sido empleados en diversas aplicaciones obteniendo resultados satisfactorios, aunque se requiere una serie de cuidados en el uso de ellos y aplicación de la técnica, lo cual quizá restringe un poco su uso. Sin embargo el análisis mediante difracción de rayos X tiene una ventaja de mayor peso, es mucho más rápido que otros utilizados para el mismo fin, adicionalmente debido al fenómeno que soporta su mecanismo de medida (Ley de Bragg) resulta ser más preciso en el análisis cuantitativo.

El análisis cuantitativo de la proporción de las diferentes fases presentes en un material, se basa en el hecho que la intensidad de los picos de cada fase en el patrón de difracción depende de la cantidad de ésta en el material. La relación de la intensidad y la concentración no es en general lineal ya que ésta depende del coeficiente de absorción del material, y este a su vez del coeficiente de cada una de las fases presentes, por lo cual varía con las concentraciones.

En el análisis de una mezcla de dos fases, por ejemplo  $\alpha$  y  $\beta$ , se plantea la intensidad del haz difractado para cada una de ellas,  $I_{\alpha}(hkl)$  e  $I_{\beta}(hkl)$ , según como se presentó en la ecuación 2.12, la cual se multiplica por la fracción de volumen de la fase y se cambia el factor  $\mu$  por  $\mu_m$  que representa el coeficiente lineal de absorción de la mezcla.

Existen tres métodos para el análisis cuantitativo los cuales difieren entre sí por la línea del patrón de difracción usada como referencia:

- Método de patrón externo (una línea de la fase  $\alpha$  pura)
- Método de comparación directa (una línea de cualquiera de las fases presentes en la muestra)
- Método de patrón externo (una línea de un material externo mezclado con el espécimen)

El método de comparación directa fue desarrollado por Averbach y Cohen en 1948 [38] y desde entonces es de gran interés en el área metalúrgica porque puede ser aplicado directamente en agregados policristalinos.

El método de comparación directa es el apropiado para realizar análisis cuantitativo de austenita, ya es prácticamente imposible obtener una muestra de referencia de austenita pura de la misma composición química de la muestra a ser analizada y asumiendo que se tienen dos fases, se encuentra que la relación  $I_{\alpha}/I_{\gamma}$  es proporcional a  $C_{\alpha}/C_{\gamma}$  adicionalmente  $C_{\alpha} + C_{\gamma} = 1$  donde C representa la concentración de la fase en el material.

Aspectos importantes que deben tenerse en cuenta en el momento de realizar análisis cuantitativos son aquellos que puedan causar variaciones en las intensidades de las líneas de difracción como orientaciones preferenciales y microabsorción [20][37][39].

La relación de intensidad de cada fase con la proporción en volumen de la fase en el material se puede expresar como:

$$I_{\alpha}^{hkl} = KR_{\alpha}^{hkl} / 2\mu$$

**Ecuación 2.13**

Donde:

$$K = \left( \frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right) \left[ \left( \frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{e^2}{m^2} \right] \text{ Y } R_{\alpha}^{hkl} = \frac{1(|F|^2 p L P e^{-2M})}{v^2}$$

De estas expresiones K es función de la geometría del difractómetro e independiente de las características de la muestra y R es un factor que depende de características del cristal, como la distancia interplanar, ángulo de Bragg y estructura del cristal.

En el caso de tener presentes dos fases como martensita y austenita se plantea:

$$I_{\alpha}^{hkl} / I_{\gamma}^{hkl} = \left[ (R_{\alpha}^{hkl} / R_{\gamma}^{hkl}) (V_{\alpha} / V_{\gamma}) \right]$$

**Ecuación 2.14**

Donde

$$V_{\alpha} + V_{\gamma} = 1$$

Si existe una tercera fase en la muestra como carburos se considera que:

$$V_{\alpha} + V_{\gamma} + V_c = 1$$

La cantidad de carburo presente puede ser cuantificada mediante técnicas metalográficas.

La preparación de la muestra debe realizarse de manera cuidadosa ya que la austenita retenida aunque es mecánicamente estable no es térmicamente estable y se pueden presentar transformaciones inducidas por deformación (TRIP), es por esto que, tanto durante en el corte del material como en el pulido de la muestra se deben evitar calentamientos de ésta, para prevenir transformaciones de la austenita a martensita y así disminuir las principales causas de error en el análisis cuantitativo.

Debido al riesgo de transformación de la austenita, el método de electropulido se puede implementar y de esta manera evitar posibles transformaciones y errores en la cuantificación [1][18][39].

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar y validar un método para identificación y cuantificación de fases en el acero inoxidable ASTM A743 grado CA6NM mediante la técnica de Difracción de rayos X.

### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Implementar un procedimiento experimental reproducible para análisis del acero ASTM A 743 grado CA6NM por difracción de rayos X, en el intervalo de temperaturas entre ambiente y 650°C.
- Identificar y cuantificar las fases presentes en el acero a diferentes temperaturas a partir del análisis de los difractogramas obtenidos, teniendo en cuenta las propiedades específicas del material que sean necesarias en los modelos teóricos de difracción que sean aplicables.
- Evaluar la validez de los resultados obtenidos mediante comparación con los que ofrece la técnica de dilatometría.

## 4 MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 MATERIAL DE ESTUDIO

El material de estudio es un acero inoxidable ASTM A743 grado CA6NM recibido en condición de bruto de fundición, para el cual se determinó su composición química mediante un espectrómetro de emisión óptica instalado en la Universidad de Antioquia y cuyos resultados se presentan en la Tabla 4.1. Mediante este análisis se comprobó que el material cumple con los estándares propuestos por la designación mencionada. La composición química está dada en porcentaje en peso

*Tabla 4.1 Composición química obtenida para el material de estudio y valores permisibles por norma ASTM-A743 grado CA6NM. Valores en porcentaje en peso*

Elemento	Muestra	Valores permitidos designación ASTM A743 grado CA6NM
<b>Carbono (C)</b>	0.055	< 0.06
<b>Silicio (Si)</b>	0.863	< 1.0
<b>Manganeso (Mn)</b>	0.724	< 1.0
<b>Azufre (S)</b>	0.004	<0.03
<b>Fosforo (P)</b>	0.012	<0.04
<b>Niquel (Ni)</b>	3.946	3.5-4.5
<b>Cromo (Cr)</b>	13.54	11.5-14.0
<b>Molibdeno (Mo)</b>	0.494	0.4-1.0
<b>Aluminio (Al)</b>	0.014	<0.01
<b>Cobre (Cu)</b>	0.061	<0.3
<b>Titanio (Ti)</b>	0.005	<0.008
<b>Vanadio (V)</b>	0.017	<0.1

## **4.2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

### **4.2.1 Difracción de rayos X**

La técnica de difracción de rayos X generalmente se emplea en condiciones de temperatura ambiente. Sin embargo la difracción de rayos X a altas temperaturas es de mucha importancia para el monitoreo in-situ de procesos dinámicos como reacciones químicas, transformaciones de fase, cambio de textura, entre otros y la información que provee es comparable y complementaria con las ofrecidas por técnicas de análisis térmico [41].

A continuación se describen los elementos necesarios para el análisis in-situ mediante difracción de rayos X del acero inoxidable ASTM A743 grado CA6NM.

#### **Preparación de las muestras**

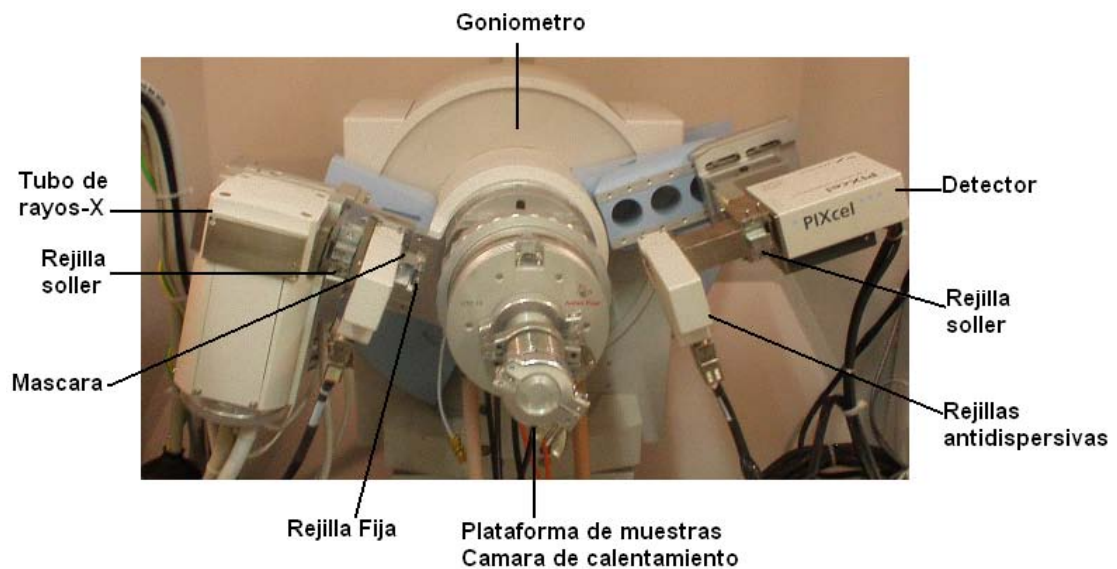
Las probetas fueron previamente sometidas a un tratamiento térmico de homogenización a 1050°C con tiempo de sostenimiento de 2 horas, asegurando de esta forma una microestructura inicial homogénea del material.

De las probetas previamente homogenizadas se cortaron láminas de 8.00 x 20.00 mm con espesor entre 0.30 y 0.40 mm mediante una cortadora de precisión y baja velocidad marca BUEHLER tipo ISOMET con disco metálico recubierto con diamante sintético (DLC). Durante el corte se mantuvo una adecuada refrigeración para evitar calentamiento del material. Las láminas fueron pulidas en papeles abrasivos número ASTM 240, 320, 400, 600, 1000 y 1200.

#### **Configuración instrumental del difractómetro**

Los ensayos se realizaron en un difractómetro PANalytical X'Pert Pro MPD de configuración Bragg-Brentano ( $\theta$ -  $2\theta$ ) con goniómetro vertical, tubo de rayos X con ánodo de cobre cuya radiación generada presenta una longitud de onda  $K\alpha$  de 1.54060Å y con detector tipo 2-D PIXcel como se muestra en la Figura 4.1.





**Figura 4.1.** Esquema difractómetro X'Pert Pro MPD con cámara de calentamiento.

En la configuración geométrica del difractómetro para llevar a cabo los análisis se utilizó un conjunto de rejillas con el objetivo de limitar el área irradiada de la muestra así como rejillas Soller tanto en el haz incidente como en el difractado para evitar divergencia axial. La configuración instrumental se presenta en la Tabla 4.2

**Tabla 4.2.** Condiciones instrumentales para la obtención de los difractogramas

PARAMETRO	CARACTERISITCAS
Material del ánodo	Cu ( $\lambda=1.54060\text{\AA}$ )
Condiciones para la generación de rayos X	40 mA, 45 Kv
Tipo de ejes de escaneo	Gonio
Offset [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0.0000
Posición inicial [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	35.0191
Posición final [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	87.9811
Tamaño de paso [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0.0260
Tiempo de paso [s]	59.0844
Tipo de escaneo	Continuo
Rejilla Soller	0.04rad
Tipo de Rendija de divergencia	Fija
Tamaño de la rendija de divergencia [ $^{\circ}$ ]	0.2500
Mascara	10 mm
Temperatura en el ensayo [ $^{\circ}\text{C}$ ]	25.00
Radio del goniómetro [mm]	240
Distancia focal-rendija de divergencia [mm]	100.00
Filtro $K_{\beta}$ haz incidente	Ni
Monocromador del haz incidente	No
Spinning	No

## Análisis térmico mediante difracción de rayos X

El estudio de las transformaciones de fase en el acero inoxidable CA6NM se realizó mediante difracción de rayos X a altas temperaturas, para esto se utilizó una cámara de calentamiento Anton Paar HTK 16 (Temperatura máxima de trabajo de 1600°C durante 3h de calentamiento continuo) mostrada en la Figura 4.2, con filamento de platino (Pt) y dimensiones de 102 x 10 x 1 mm, termocuplas para control de temperatura tanto de la platina de calentamiento como de la muestra y unidad de control de temperatura TCU 2000. El calentamiento del filamento de platino ocurre debido a efecto Joule por causa de la circulación de corriente a través de él.



**Figura 4.2.** Cámara de calentamiento Anton Paar HTK16. 1) Mordaza de filamento de calentamiento. 2) Filamento de calentamiento. 3) Sistema para graduar la tensión del filamento. 4) Guía de termocuplas. 5) Bloque móvil para fijación de filamento 6) Tornillo para graduar tensión en el filamento.

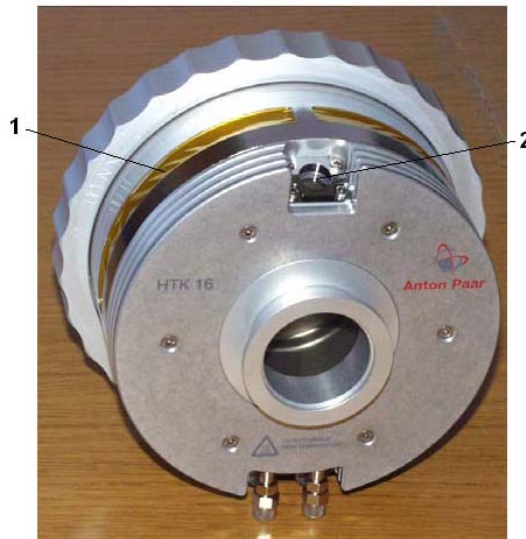
La lámina de acero CA6NM se ubicó directamente sobre la platina de calentamiento y en una posición centrada para asegurar la incidencia de los rayos X en la muestra como se observa en la Figura 4.3, adicionalmente se debe resaltar que el espesor de las muestras se definió entre 300 y 400  $\mu\text{m}$  para minimizar el corrimiento de los picos de difracción ocasionado por el desplazamiento de la muestra respecto al centro del círculo del goniómetro.



**Figura 4.3.** Posicionamiento de la muestra en la platina de calentamiento.

Debido a la naturaleza ferromagnética del material de estudio fue necesario sujetarlo a la platina de calentamiento mediante alambre de hierro de bajo calibre ya que cuando comienza la circulación de corriente por la platina, la cual es variable en el tiempo (para lograr el aumento en la temperatura), se induce corriente en la muestra y por tanto se presenta un fenómeno de vibración de ésta por efectos de interacción del campo magnético aplicado y el inducido, lo que provoca resultados erróneos en los difractogramas.

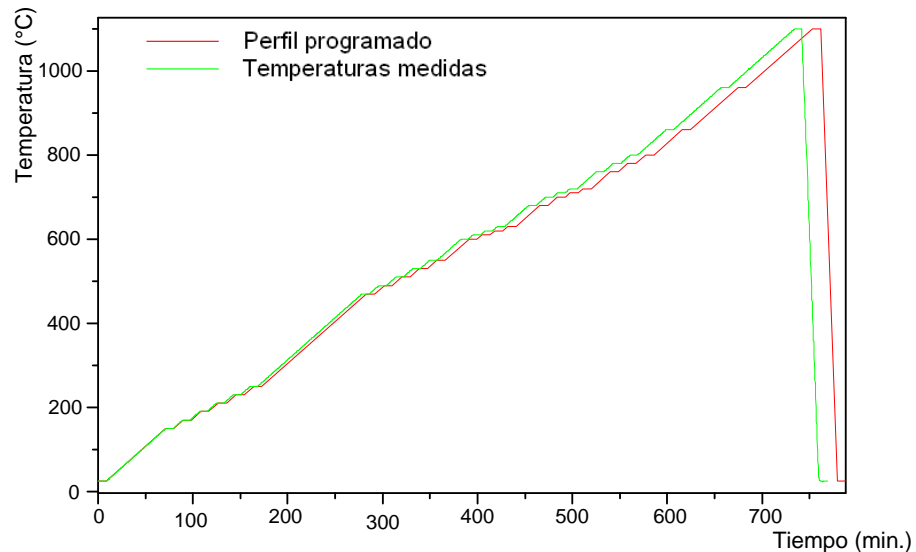
En esta clase de ensayos es necesario realizar una limpieza previa de la ventana de la cámara de calentamiento mostrada en la Figura 4.4 ya que partículas depositadas allí pueden ocasionar dispersión del haz incidente y por tanto una distorsión del *background* en los difractogramas tomados.



**Figura 4.4.** Tapa de cámara de calentamiento. 1) Ventana para el paso de rayos X. 2) Visor de cuarzo.[42]

Como primer paso se realizó una identificación de la temperatura de inicio de transformación de la austenita, para este proceso se definió una tasa de calentamiento de 2°C/min y tasa de enfriamiento de 60°C/min, se obtuvieron difractogramas a las temperaturas de 25, 150, 170, 190, 210, 230, 250, 470, 490, 510, 530, 550, 610, 620,

630, 680, 700, 710, 720, 760, 780, 800, 860, 960 y 1100°C. La Figura 4.5 muestra el perfil de calentamiento realizado.



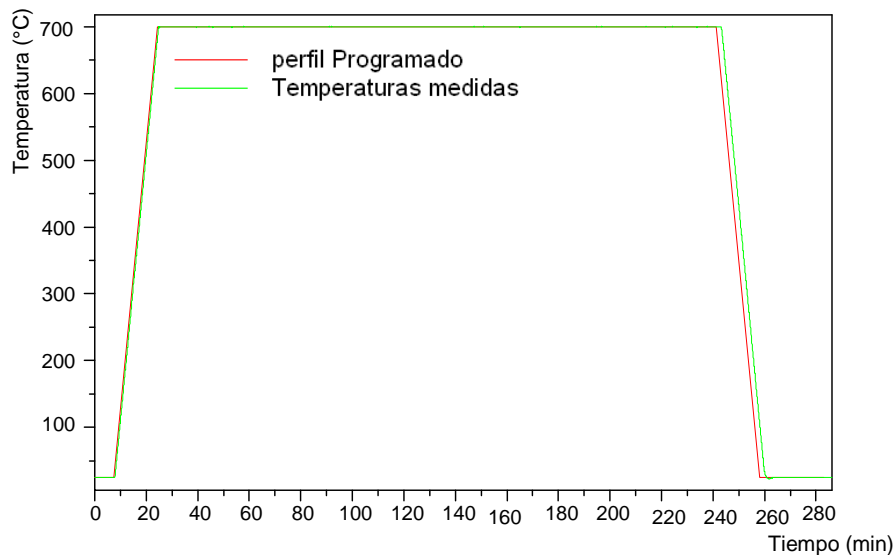
**Figura 4.5.** Perfil de calentamiento para análisis térmico de acero CA6NM.

El proceso de identificación de las transformaciones de fase permitió además verificar el estado de calibración del control de temperatura con el conocimiento previo de las temperaturas de inicio de transformación de la austenita y la temperatura de austenización obtenidos mediante la técnica de dilatometría.

Una calibración previa de la temperatura es recomendable en estos casos ya que el contacto entre la muestra y el filamento y la conductividad térmica del material influyen en la temperatura de la muestra [42].

### **Tratamientos térmicos de revenido**

Posterior a la identificación de las transformaciones de fase en el material con el aumento de temperatura se seleccionó un intervalo entre 580°C y 680°C para realizar los tratamientos térmicos de revenido. Se evaluaron revenidos a temperaturas de 580, 600, 620, 640, 660 y 680°C con una réplica para cada temperatura para verificar la reproducibilidad de los resultados. Para este proceso se programó una rampa de calentamiento de 40°C/min hasta la temperatura de revenido con un tiempo de sostenimiento de 3 horas, a esta temperatura se obtuvieron cinco difractogramas para observar la evolución de las fases en esa isoterma. Luego del enfriamiento a temperatura ambiente se obtuvieron dos difractogramas los cuales se emplean para la cuantificación de austenita retenida en el tratamiento térmico de revenido. La rampa de enfriamiento fue de 60°C/min. El perfil de temperatura utilizado para el tratamiento térmico de revenido se presenta en la Figura 4.6.



**Figura 4.6.** Perfil de calentamiento y enfriamiento utilizado para el revenido.

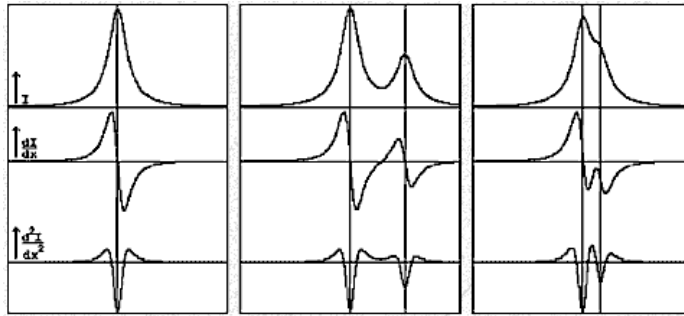
Las muestras fueron analizadas luego del revenido en la plataforma multipropósito del equipo de difracción, esta dispone de un medidor de altura o comparador de carátula con una incertidumbre de  $2\ \mu\text{m}$  con el cual el posicionamiento de la muestra en el centro del goniómetro es más preciso y por lo tanto se disminuye la desviación angular de los picos de difracción.

#### **Software empleado para la recolección de datos y tratamiento de la señal**

El Difractómetro de rayos X empleado cuenta con el software X'Pert Data Collector con el cual se controlan las condiciones instrumentales del equipo y el mecanismo de recolección de datos.

Para el análisis y tratamiento de los difractogramas obtenidos se utilizó el software X'Pert high score plus y se llevó a cabo la siguiente metodología:

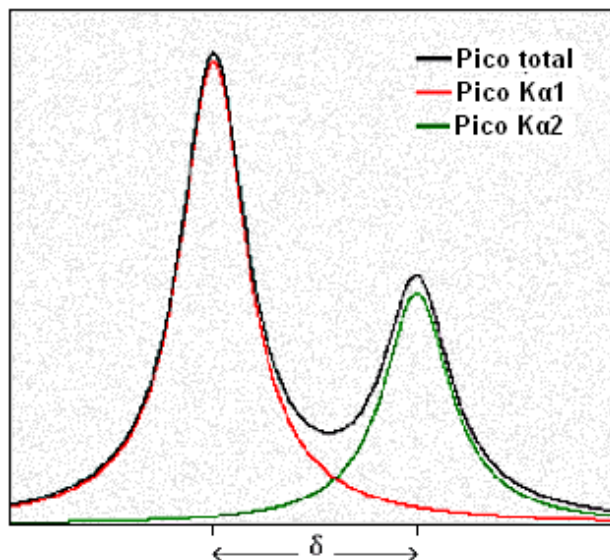
- Determinación de *background*, el cual se realizó de forma manual para tener la posibilidad de editar o determinar los puntos base de los picos obtenidos en el difractograma.
- Búsqueda de picos, en este paso se determinó una probabilidad entre el 90 y el 100% que el pico seleccionado no fuera ruido en el difractograma, el método utilizado para la búsqueda de picos es mediante la segunda derivada del difractograma, donde regiones con al menos tres puntos consecutivos con segunda derivada negativa son considerados como picos. Este método resulta útil para diferenciar picos solapados como se ilustra en la Figura 4.7.



**Figura 4.7.** Esquema de determinación de picos mediante la segunda derivada de la señal [43].

Adicionalmente para la búsqueda de los picos el software utiliza la función perfil pseudo-voigt que considera una mezcla de función Gaussiana y Lorentziana. Trabajos en esta área muestran que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano es mejor descrita por una función Lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden ser descritas mediante una función Gaussiana [44].

- Eliminación del pico generado por la radiación  $K\alpha_2$  del cobre mediante software, para este proceso se utilizó el método de Rachinger que usa la longitud de onda de las líneas  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  y la relación de intensidades. La intensidad de un pico de difracción en la primera parte de su perfil se asume que pertenece completamente a la  $K\alpha_1$ . La familia de planos  $hkl$  con espaciamiento  $d_{hkl}$  que difractan la  $K\alpha_1$  a un ángulo  $2\theta$  también difracta la  $K\alpha_2$  al ángulo que predice la ley de Bragg. Debido a que la relación de intensidad de las reflexiones  $K\alpha_1:K\alpha_2$  es 2:1, el proceso de eliminación del pico generado por la  $K\alpha_2$  se lleva a cabo restando al perfil en la posición  $2\theta$  en la cual difracta dicha radiación la mitad de la intensidad medida al ángulo donde difracta la  $K\alpha_1$ , ver Figura 4.8 [43].



**Figura 4.8.** Perfil total de pico y separación de los perfiles generados por las  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  [43].

Con los picos aceptados en los pasos anteriores se procede a extraer la información necesaria para realizar la cuantificación por el método de comparación directa presentado anteriormente (ecuaciones 2.12 y 2.13):

- Posición angular de los picos de mayor intensidad de cada fase (austenita y martensita) seleccionados para la cuantificación.
- Distancia interplanar según los picos seleccionados.
- Área bajo la curva de los picos seleccionados (Intensidad integrada).

#### **4.2.2 Microscopia Óptica de Luz reflejada (MOLR)**

Una vez realizados los tratamientos térmicos de revenido en la cámara de calentamiento del difractómetro y con el objetivo de observar la microestructura del material, se realizó un montaje de las muestras en resina fenólica mediante prensa en caliente automática SIMPLIMET 3000, pulido en papeles abrasivos ASTM 240, 320, 400 y 600, 1000 y 1200, pulido en paños con partículas finas de alúmina de 15  $\mu\text{m}$  y de diamante de 3  $\mu\text{m}$ .

Luego de realizar el pulido de las muestras, el material se atacó con reactivo Vilella cuya composición es 1 g ácido pícrico + 5 mL HCl + 100 mL etanol, el cual se emplea para revelar la martensita en aceros con inmersión de 1-2 minutos a temperatura ambiente.

El microscopio utilizado para la toma de imágenes fue un Nikon Eclipse LV100 ubicado en el laboratorio caracterización de materiales de la sede.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ACERO CA6NM A TEMPERATURA AMBIENTE

El difractograma presentado en la Figura 5.1 obtenido para el acero inoxidable CA6NM posterior al proceso de homogenización realizado con un tiempo de sostenimiento de 2h a 1050°C confirmó la presencia de martensita con estructura cristalina cúbica de cuerpo centrado cuyo grupo espacial es I4/mmm.

Los picos que se producen en el difractograma están determinados por el factor de estructura para una celda BCC que tiene dos átomos ubicados en 000 y  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ , por lo tanto su factor de estructura está dado por:

$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2 + k/2 + l/2)}$$

$$F = f(1 + e^{\pi i(h+k+l)})$$

$$F=2f \text{ Cuando } (h+k+l) \text{ es par}$$
$$F^2=4f^2$$

$$F=0 \text{ Cuando } (h+k+l) \text{ es impar}$$
$$F^2=0$$

Según el factor de estructura los planos para los cuales se presenta un pico de difracción son (110), (101), (200), (002), (211), (112), (220), (310), (222), donde el ángulo al cual aparecen en el difractograma está determinado por la longitud de onda de la radiación incidente en el material.

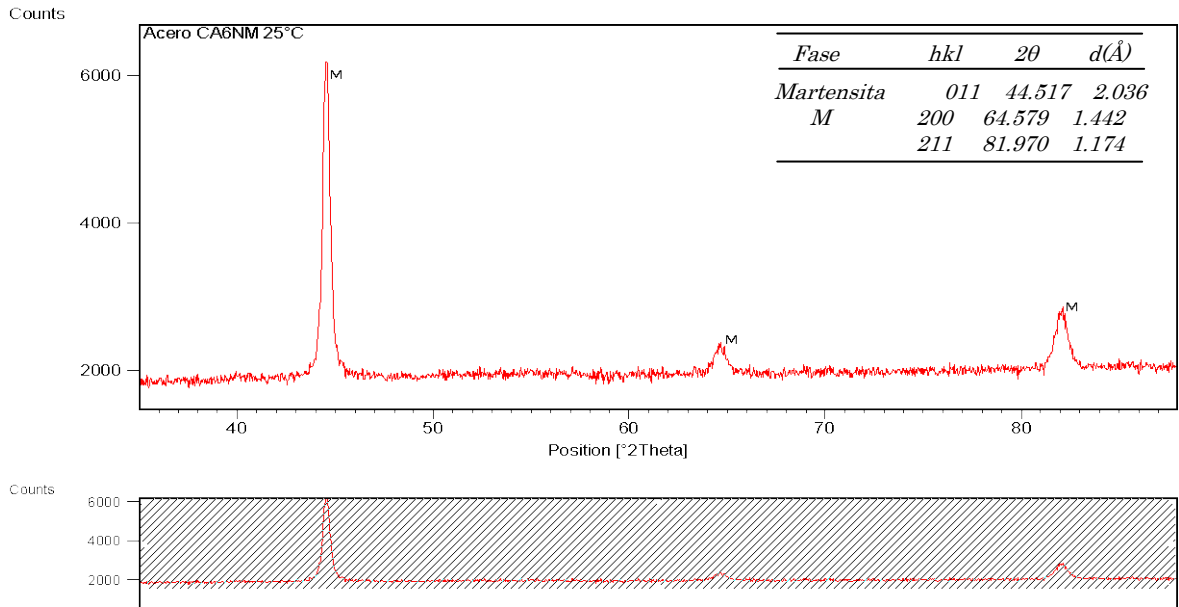
El difractograma obtenido es el esperado para un acero martensítico de bajo contenido de carbono donde la relación c/a es aproximadamente igual a 1 según el modelo que relaciona el parámetro de red c y a de la martensita presentado en la ecuación 5.1 [15][34]:

$$c/a = 1+0.01X_c$$

**Ecuación 5.1**

En el caso específico del acero CA6NM la relación c/a es de 1.0005 por lo tanto los picos asociados a los planos (011) y (110) se traslapan, al igual que el (200) con el (002) y el (211) con el (112).





**Figura 5.1.** Difractograma del Acero CA6NM a temperatura ambiente, posterior al homogenizado.

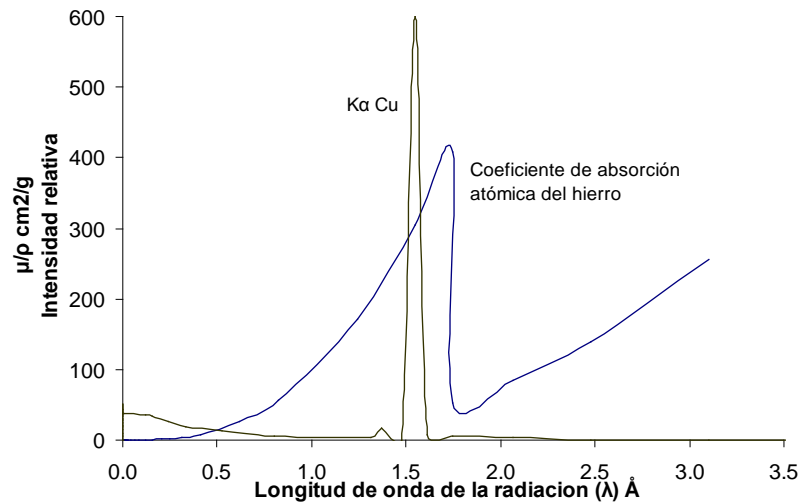
Según las distancias interplanares obtenidas con cada pico de difracción se obtuvieron los valores de los parámetros de red  $a$  y  $c$  de 2.884 y 2.885 Å respectivamente y fueron calculados teniendo en cuenta que la relación entre  $d$ ,  $a$ ,  $c$  y los índices de Miller  $hkl$  para una celda tetragonal está dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

**Ecuación 5.2**

Los valores obtenidos mediante difracción de rayos X de los parámetros de red son acordes a los modelos propuestos donde se tiene en cuenta la composición química de la aleación[14].

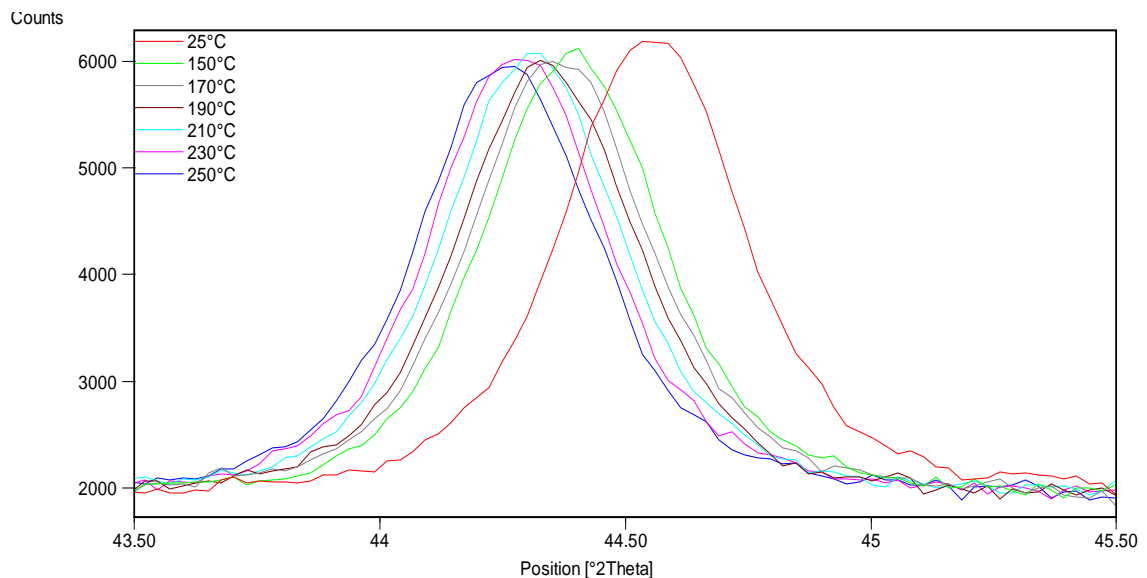
Adicionalmente en el difractograma se observa un alto número de cuentas en el *background* lo cual se debe a que la energía de la  $K\alpha$  del cobre (8048.11eV [45]) es mayor a la energía de absorción de borde del hierro (71100eV [46][47]) y por tanto se presenta el fenómeno de fluorescencia (ver Figura 5.2).



**Figura 5.2.** Coeficiente de absorción atómica del hierro vs. Longitud de onda de la radiación incidente.

## 5.2 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ACERO CA6NM CON EL AUMENTO DE LA TEMPERATURA EN EL INTERVALO ENTRE 25 Y 1000°C

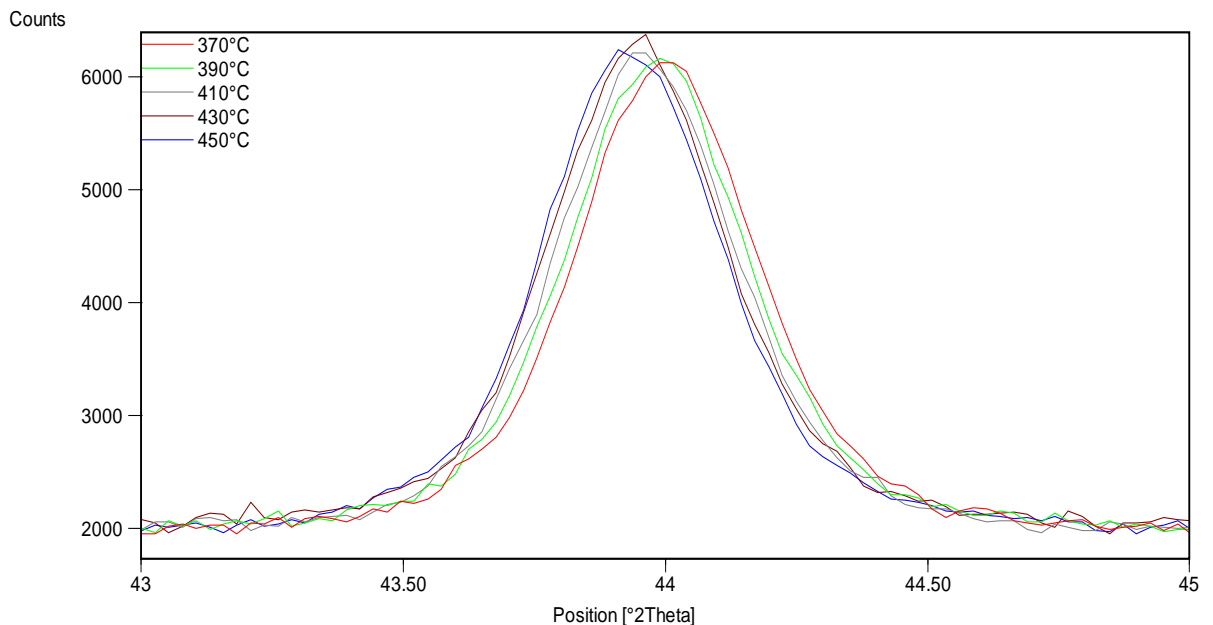
Mediante difractogramas obtenidos del acero inoxidable CA6NM durante el calentamiento a razón de 2°C/min, es posible observar la evolución de los picos en cuanto al ángulo de Bragg, cuya variación se relaciona con la dilatación térmica del material. En la Figura 5.3 se presenta la evolución del pico (011) de la martensita durante el calentamiento en un intervalo de temperatura entre ambiente y 250°C, donde puede observarse que la distancia interplanar de esta familia de planos aumenta y por tanto ocurre una disminución en el ángulo de Bragg.



**Figura 5.3.** Variación de la posición del pico de difracción (011) de la martensita con el aumento de la temperatura entre 25 y 250°C

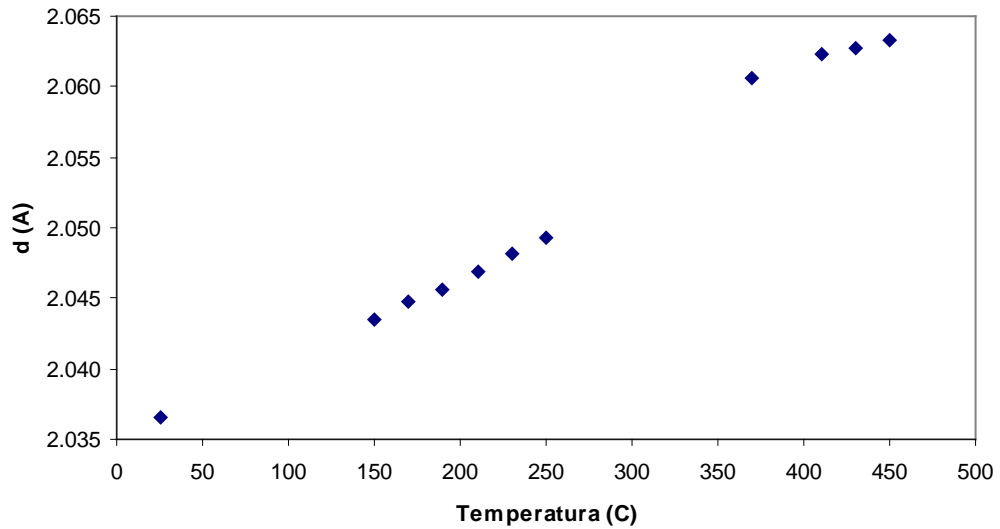
Temperaturas alrededor de 300°C permiten la formación de carburos tipo cementita  $(Fe,Cr)_3C$  y temperaturas mayores favorecen la formación de carburos del tipo  $(Cr, Fe)_7C_3$  y  $(Fe,Cr)_{23}C_6$ , aunque esta última estructura puede ocurrir en ausencia de cromo con la estequiometría  $Fe_{21}Mo_2C_6$ , dependiendo de las concentraciones de los elementos de aleación [6].

Este fenómeno de formación de carburos está acompañado de la difusión del carbono hacia los límites de grano de la martensita, la cual causa una disminución en la variación de los parámetros de red y por consiguiente de las distancias interplanares con la temperatura; es decir, genera un efecto contrario a la dilatación térmica y por lo tanto el coeficiente de dilatación térmica medido es ligeramente menor que el esperado si no ocurriese difusión en este intervalo de temperatura, tal y como se muestra en las Figura 5.4 y 5.5 entre 370 y 450°C.



**Figura 5.4.** Avance de la posición del pico de difracción (011) de la martensita con el aumento de la temperatura entre 370 y 450°C

Una curva de la distancia interplanar  $d_{(011)}$  de la martensita en función de la temperatura se muestra en la Figura 5.5. Puede verse la variación de pendiente en los intervalos de 25-250°C y 370-450°C debida a la formación de carburos y a la consecuente relajación de la estructura cristalina por albergar menores cantidades de carbono en solución sólida.



**Figura 5.5.** Variación de la distancia interplanar ( $d$ ) de los planos (011) de la martensita con el aumento de la temperatura.

El coeficiente de dilatación térmica encontrado en el intervalo de temperatura entre ambiente y 250°C con los resultados de difracción de rayos X fue de  $9 \cdot 10^{-6} \text{ F}^{-1}$  el cual es un poco mayor al reportado en la literatura para este material ( $7 \cdot 10^{-6} \text{ F}^{-1}$ ) obtenido mediante dilatometría [6][10]. Este aspecto puede explicarse teniendo en cuenta que en el análisis por difracción de rayos X se evalúa la evolución de un pico con el aumento de la temperatura y por tanto se mide la dilatación volumétrica asociada al cambio de parámetros de la red cristalina, mientras que mediante la técnica de dilatometría se detectan cambios en la longitud de la muestra y se concluye sobre la dilatación volumétrica del material a partir del uso de un coeficiente de Poisson medio que relaciona la dilatación longitudinal y transversal del material.

Las transformaciones de fase en el acero CA6NM continúan a temperaturas cercanas a 530°C, donde inicia la transformación de la martensita a austenita con estructura cristalina FCC. Los picos de difracción que genera la estructura cristalina FCC están determinados por su factor de estructura. Esta celda tiene cuatro átomos de la misma clase ubicados en  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ ,  $0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ , de manera que su factor de estructura está dado por:

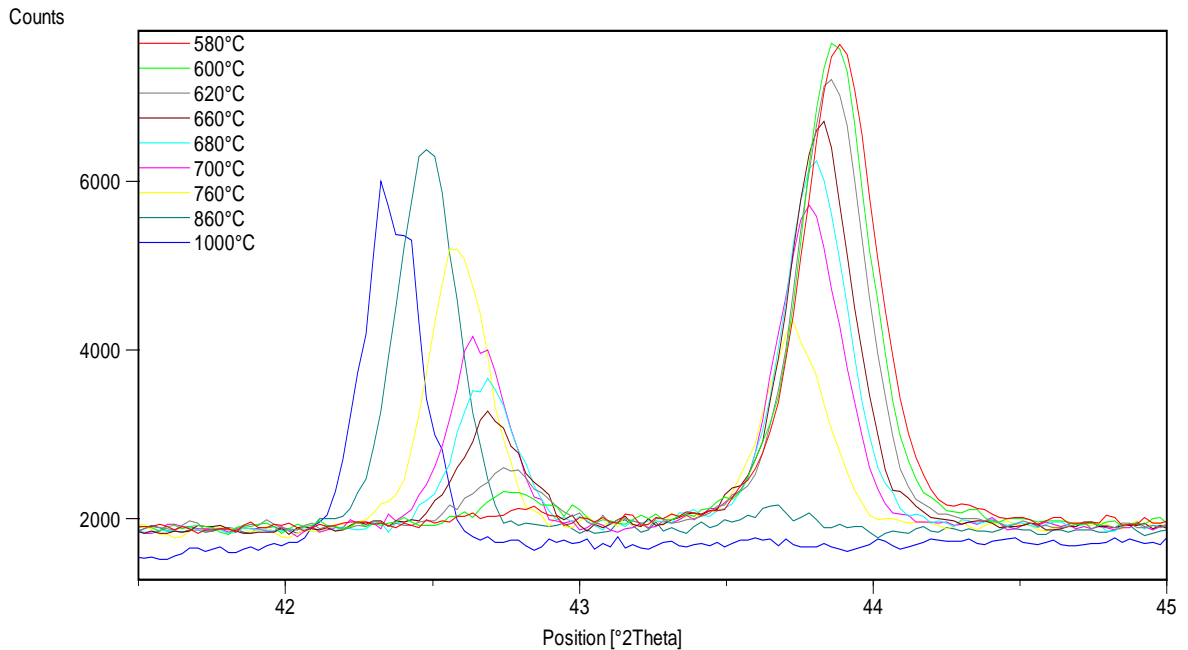
$$F = fe^{2\pi i(0)} + fe^{2\pi i(h/2 + k/2)} + fe^{2\pi i(h/2 + l/2)} + fe^{2\pi i(k/2 + l/2)}$$

$$F = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)})$$

Por lo tanto si  $h$ ,  $k$ ,  $l$  no son alternados (par-impar) entonces el valor de las sumas  $(h+k)$ ,  $(h+l)$ ,  $(k+l)$  son todos enteros pares y cada término de la ecuación tiene un valor de 1.  $F=4f$  para índices no alternados.

Si los índices  $h$ ,  $k$ ,  $l$  son alternados, es decir, se puede dar que dos de los índices sean pares o dos de ellos sean impares luego la suma de las tres exponenciales es  $-1$ , y por lo tanto  $F=0$ . En conclusión, ocurrirán reflexiones para planos como (111), (200), y (220) pero no para planos como (100), (210), (112), etc.

En la Figura 5.6 se presentan los difractogramas en el intervalo entre 580 y 1000°C donde se visualiza la evolución de los picos (111) de la austenita ( $\gamma_{111}$ ) y (011) de la martensita ( $\alpha'_{011}$ ) los cuales son los de mayor intensidad en cada fase y se identifica que a 580°C ya ha comenzado a crecer la fase austenítica. En este proceso de transformación de fase se evidencia un aumento de la cantidad de austenita y una disminución de la cantidad de martensita en el material, este hecho se relaciona directamente con la relación de intensidades de los picos de cada fase. En el intervalo de temperaturas de la transformación ocurre adicionalmente una dilatación de ambas redes FCC y BCC presentando una disminución del ángulo de Bragg en los picos de difracción.



**Figura 5.6.** Evolución de los picos (011) de la Martensita (derecha) y (111) de la austenita en el intervalo de temperaturas entre 580 y 1000°C

En los difractogramas mostrados en la Figura 5.6 se puede observar adicionalmente una variación en el ancho de los picos de ambas fases. La variación del ancho de los picos observados en un difractograma está relacionada con tres factores principales: tamaño de “partícula” (cristalito o mínima región cristalina representativa), presencia de esfuerzos no uniformes y condiciones instrumentales.

El tamaño de partícula se puede estimar mediante la formula de Scherrer la cual relaciona el ángulo de Bragg ( $\theta$ ) con el FWHM (ancho a mitad de la altura del pico) dado en radianes y la longitud de onda de la radiación incidente ( $\lambda$ ), la cual se expresa como:

$$t = \frac{0.9\lambda}{FWHM \cos \theta} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

El término *tamaño de partícula* aplicaría en este caso para tamaños de grano inferiores a 0.1  $\mu\text{m}$  (1000 Å). En este orden de magnitud, sólo variaciones en el tamaño de grano por

debajo de  $0.1 \mu\text{m}$  podrían apreciarse como cambios en el ancho de los picos en el difractograma. Por lo tanto, la ecuación de Scherrer resulta útil en la práctica para el análisis de polvos y procesos de recristalización, pero no para el estudio de las transformaciones de fase durante el revenido.

Las deformaciones causadas por un estado de tensiones en la estructura ocasionan diferentes cambios en el difractograma obtenido. Un estado de tensiones uniforme, es decir, que deforma preferencialmente la estructura y por tanto puede cambiar la distancia interplanar  $d$  ya sea  $d+\Delta d$  ó  $d-\Delta d$  aumentando ó disminuyendo el parámetro de red, causará que los picos en el difractograma producidos por dicha familia de planos se corran hacia la izquierda (a un menor ángulo de Bragg) ó hacia la derecha respectivamente, así, este aspecto no influye en la forma del pico en el difractograma pero si en su posición.

Por otro lado, en el caso de estado de tensiones no uniformes, se tienen regiones en los granos del material sometidos a compresión y otras regiones sometidas a tracción, de esta manera las distancias interplanares en la red cristalina en cada región presentan pequeñas variaciones entre ellas, es decir la magnitud de  $d$  puede estar comprendida entre  $d+\Delta d$  y  $d-\Delta d$ . Todas las regiones en el material contribuirán al pico de difracción de esa familia de planos, pero las redes cristalinas en regiones con diferentes estados de tensiones difractarán a un ángulo entre  $\theta+\Delta\theta$  y  $\theta-\Delta\theta$ . Por lo tanto un estado de tensiones no uniforme generará un aumento en el ancho de los picos en el difractograma.

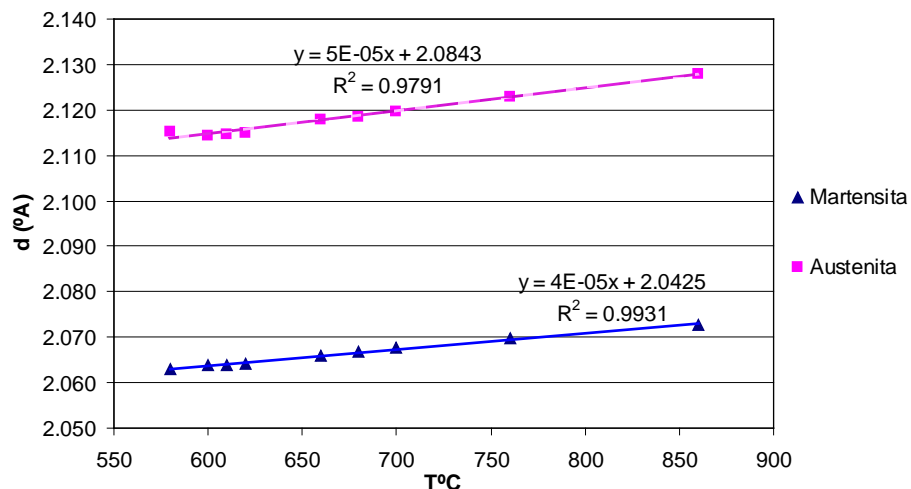
Las transformaciones martensíticas son del tipo de transformaciones no difusionales, lo cual implica entre otras cosas que los desplazamientos atómicos individuales son menores a una distancia interatómica. Las estructuras martensíticas obtenidas en aceros de bajo contenido de carbono (menor a 0.2%) contienen una alta densidad de dislocaciones, del orden de  $0.3-0.9 \cdot 10^{10} \text{ mm}^{-2}$  [34], lo cual está asociado a un estado de esfuerzos no uniforme en las diferentes regiones del material. Este hecho ocasiona un ensanchamiento de los picos en el difractograma obtenido para un material que presente esta microestructura, como es el caso del acero inoxidable grado CA6NM.

En la Figura 5.6 puede observarse la variación del área bajo los picos de difracción ó intensidad integrada de las fases austenita y martensita durante el calentamiento. Esta variación se da tanto por el cambio en la intensidad como por el cambio en el ancho de los picos y dichos cambios ocurren de forma colectiva durante la transformación, proceso que puede explicarse teniendo en cuenta la influencia de la temperatura, dado que cuando ésta se incrementa la difusividad de las especies atómicas también aumenta. En cuanto a la difusión de los átomos intersticiales como es el caso del carbono, el aumento de la temperatura hace que una fracción mayor de estos átomos adquiera la energía de activación para saltar de un intersticio a otro y ligado a este proceso difusivo se presenta una disminución en la densidad de dislocaciones, lo que se puede observar en el difractograma como disminución en el ancho del pico  $\alpha'_{011}$ .

La difusión sustitucional de elementos gamágenos como el níquel promueve la formación de la austenita y por tanto se puede decir que el cambio en la intensidad de ambos picos durante la transformación se debe a que la cantidad de planos que aportan a la difracción en un ángulo determinado cambiará en cada fase (aumentando en la austenita).

En cuanto al pico asociado a los planos (111) de la austenita puede apreciarse el aumento en el parámetro la distancia interplanar durante la transformación debido al aumento en el contenido de carbono en solución, aspecto que ocasiona adicionalmente una considerable distorsión de la red de la austenita debido a la relación entre el tamaño del intersticio octaédrico en dicha red alrededor de 1.044Å y el diámetro del átomo de carbono de 1.54 Å (a temperatura ambiente). Una distribución no uniforme del contenido de carbono en la red cristalina ocasiona una distorsión no isotrópica en ésta y así un progresivo aumento del ancho del pico  $\gamma_{111}$  con el aumento de la temperatura.

Una de las ventajas adicionales que tiene la técnica de difracción de rayos X a altas temperaturas es que permite el monitoreo de cada una de las fases directamente durante la transformación. La variación de la distancia interplanar de una familia de planos asociada a cada uno de los picos de cada fase presente en el material se debe tanto a la transformación de fase como a la dilatación térmica de cada una de ellas por el aumento de la temperatura. Una curva de la variación de la distancia interplanar con la temperatura se muestra en la Figura 5.7.

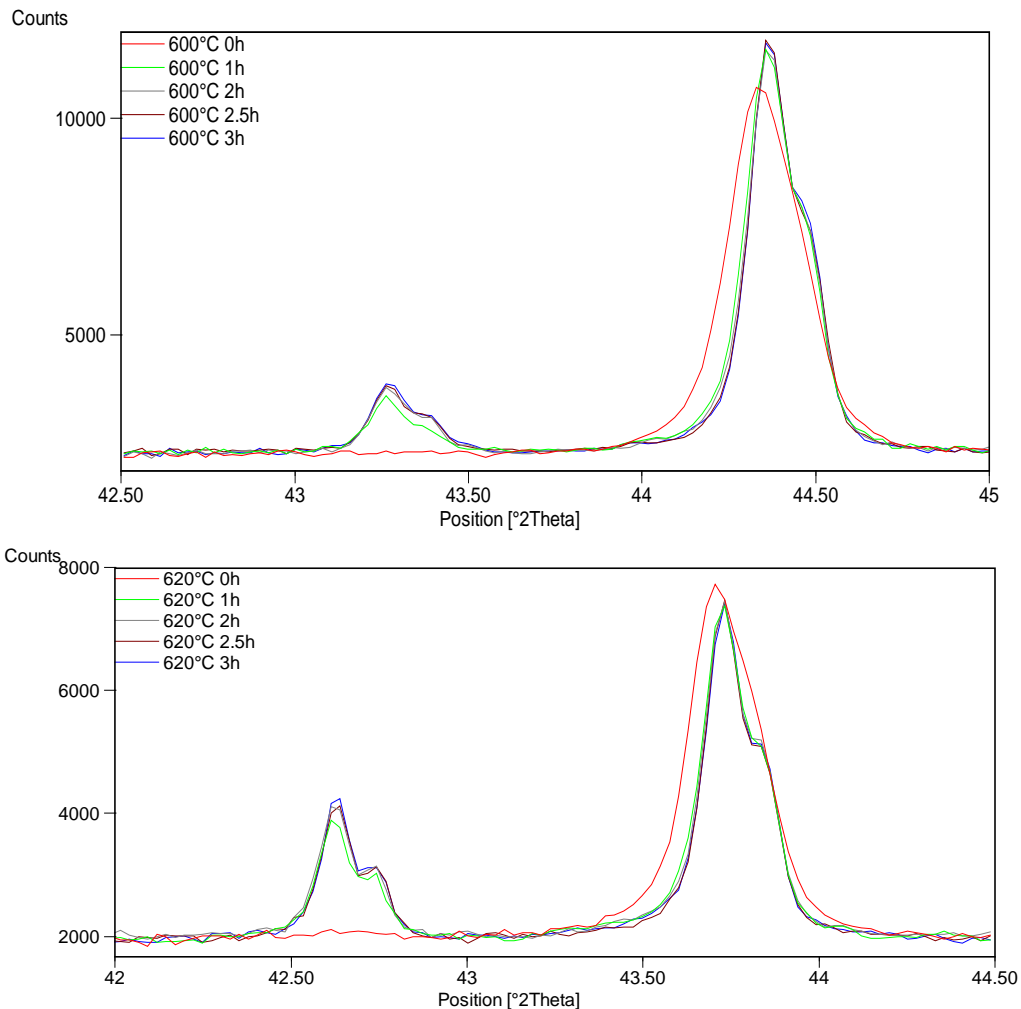


**Figura 5.7.** Variación de la distancia interplanar  $d$  asociada a los picos  $\gamma_{111}$  y  $\alpha'_{011}$

El coeficiente que relaciona la variación de la distancia interplanar con el aumento de la temperatura durante la transformación fue calculado para cada fase y se encontraron los valores de  $2.4 \cdot 10^{-5} \text{C}^{-1}$  para la austenita y  $1.9 \cdot 10^{-5} \text{C}^{-1}$  para la martensita. Cabe resaltar que en este coeficiente se incluye tanto la dilatación térmica como el cambio de parámetro de red debido a la variación del contenido de carbono en ambas fases.

### 5.3 CARACTERIZACIÓN IN-SITU DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ACERO CA6NM DURANTE EL REVENIDO A VARIAS TEMPERATURAS

Los tratamientos térmicos de revenido fueron realizados en la cámara de calentamiento HTK16 con un tiempo de sostenimiento de 3h. Los difractogramas obtenidos a la temperatura de revenido muestran la evolución de las fases en las isotermas a diferentes tiempos de sostenimiento como se puede ver en la Figura 5.8. A las diferentes temperaturas de revenido se sostuvo un tiempo mínimo de 1h buscando acercarse a condiciones de estabilidad termodinámica de las fases.



**Figura 5.8.** Evolución de los picos (011) de la Martensita (Derecha) y (111) de la austenita a temperaturas de 600 y 620°C.

Dado que las transformaciones de fase estudiadas aquí ocurren mediante un proceso difusional, pueden observarse en la figura 5.8 las variaciones de los picos durante el sostenimiento a las diferentes temperaturas durante un tiempo determinado. En cuanto al pico de la martensita  $\alpha'_{011}$  son apreciables dos fenómenos, uno de ellos es la disminución en el ancho que, como se mencionó anteriormente, se debe a la relajación de la estructura cristalina, este hecho permite diferenciar claramente el doblete  $K\alpha_1/K\alpha_2$ . El otro efecto que puede apreciarse es un pequeño aumento en el ángulo de Bragg, significando esto una disminución en la distancia interplanar lo cual está relacionado con la disminución del contenido de carbono de esta fase a esa temperatura. La separación del doblete  $K\alpha_1/K\alpha_2$  también es evidente en el pico de la austenita.

El tiempo de sostenimiento adecuado a la temperatura de revenido es decisivo en la cantidad de austenita formada y por tanto en la cantidad de austenita retenida a temperatura ambiente, lo cual tiene implicaciones importantes en las propiedades mecánicas del material[6].



Las muestras fueron analizadas después del revenido utilizando la plataforma multipropósito del equipo de difracción para garantizar el posicionamiento de la muestra en el centro del círculo del goniómetro. El posicionamiento de las muestras en los análisis por difracción es uno de los aspectos que más induce error en la medición de parámetro de red de las estructuras cristalinas de las fases presentes en el material. El error inducido por el posicionamiento de la muestra se expresa por:

$$\Delta 2\theta = (2s \times \cos\theta) / R$$

#### Ecuación 5.4

Donde  $s$  [mm] es el desplazamiento del círculo del goniómetro el cual es positivo si la muestra es más alta y negativo en caso contrario,  $R$  el radio del goniómetro [mm] y  $2\theta$  y  $\theta$  se expresa en radianes. Ver

Figura 5.9.

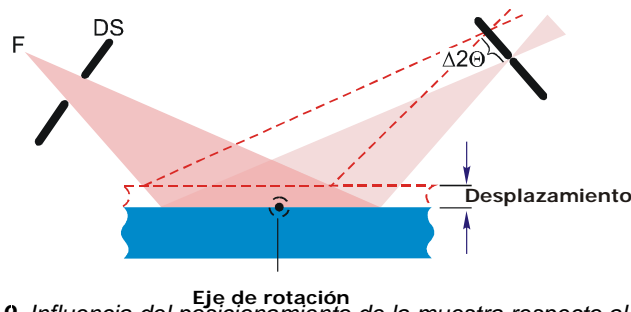
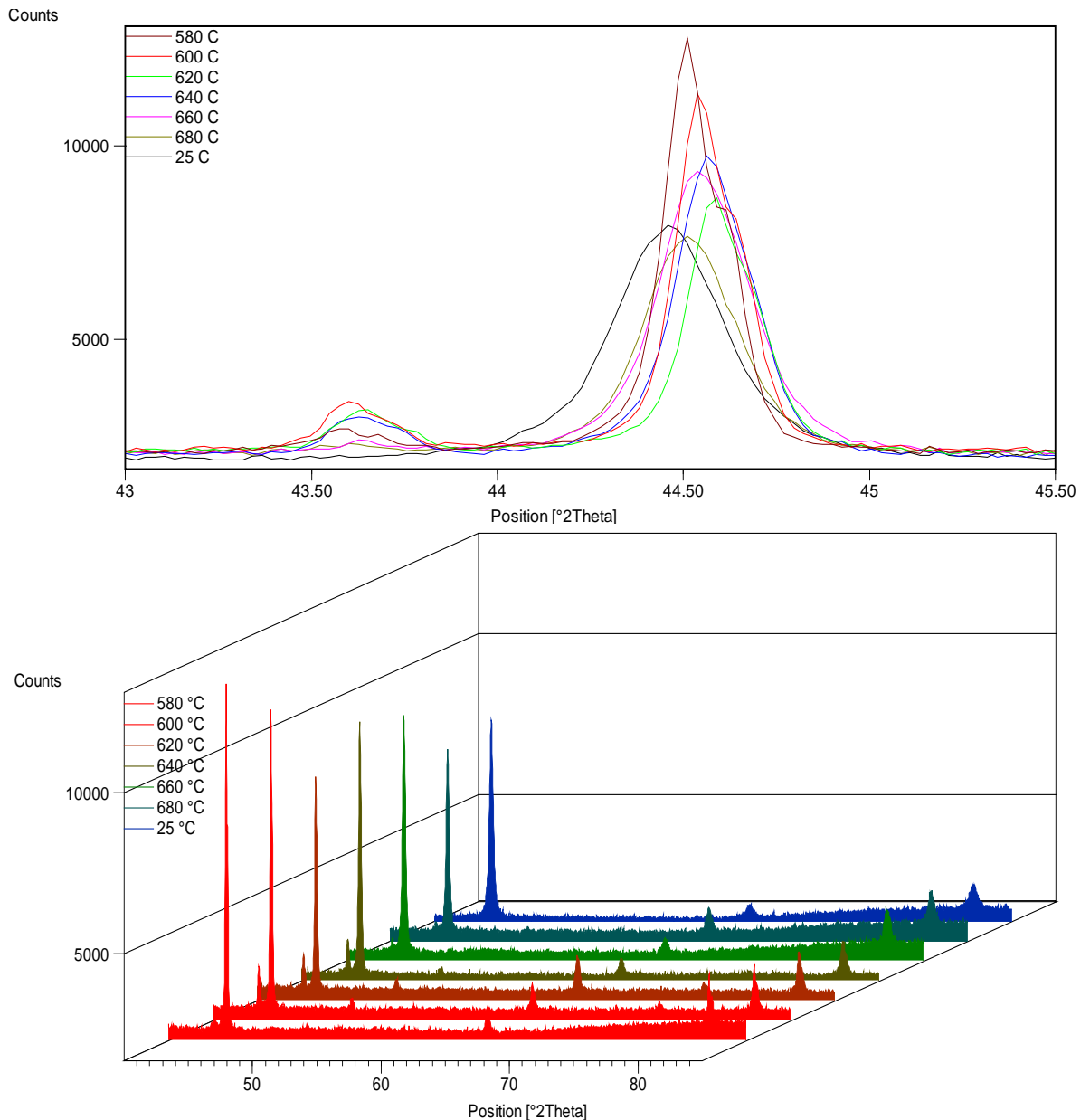


Figura 5.9. Influencia del posicionamiento de la muestra respecto al círculo del goniómetro

Como la plataforma multipropósito cuenta con un comparador de carátula con incertidumbre en la medición de  $\pm 2 \mu\text{m}$ , la incertidumbre en  $2\theta$  para valores mayores a  $42^\circ$  es menor a  $\pm 1 \times 10^{-5}^\circ$ .

En la Figura 5.10 se presentan los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente posterior al revenido a diferentes temperaturas. A partir de la temperatura de revenido de  $580^\circ\text{C}$  el pico  $\alpha'_{011}$  comienza a disminuir en intensidad mientras el pico  $\gamma_{111}$  comienza a aumentarla, variación que continúa hasta la temperatura de revenido de  $620^\circ\text{C}$  donde comienza a darse el efecto contrario. La relación de intensidades de los picos  $\alpha'_{011}$  y  $\gamma_{111}$  es proporcional a la cantidad de austenita retenida a temperatura ambiente: entre  $580$  y  $620^\circ\text{C}$  aumenta y a temperaturas superiores esta cantidad comienza a disminuir, hecho que se explica por las variaciones de la composición química de la austenita a las diferentes temperaturas de revenido, lo que influye en su estabilidad una vez es llevada a temperatura ambiente.



**Figura 5.10.** Difractogramas del Acero CA6NM a temperatura ambiente, posterior al revenido a diferentes temperaturas, obtenidos en plataforma Multipropósito.

Sobre los picos de la martensita y austenita luego del revenido pueden resaltarse aspectos importantes como son el ancho del pico y la posición  $2\theta$  según las diferentes temperaturas del tratamiento:

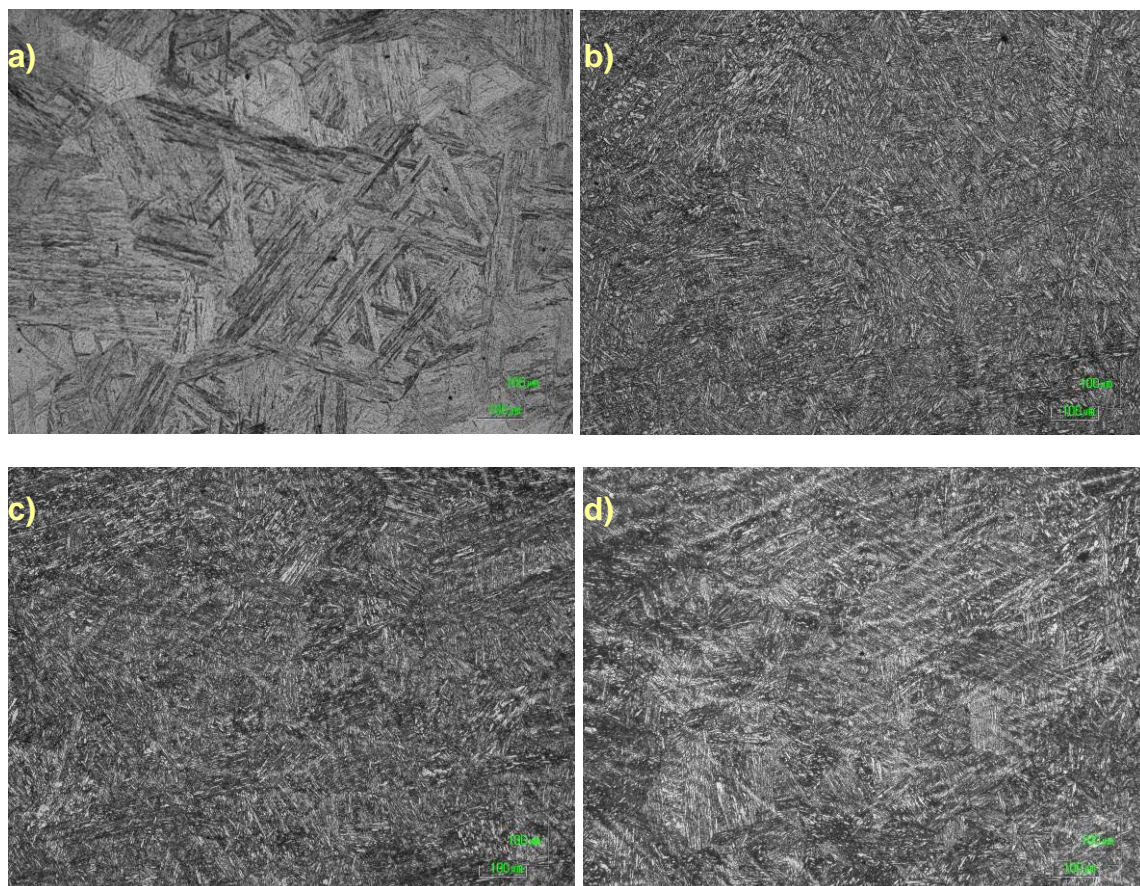
En cuanto a la posición del pico (011) de la martensita se puede notar un aumento en el valor de  $2\theta$  hasta 620°C, temperatura a partir de la cual comienza a disminuir. Esta variación angular representa una variación en la distancia interplanar  $d_{(011)}$  en la estructura cristalina de dicha fase, aspecto que está relacionado con el contenido de carbono en la martensita ya que a medida que aumenta la temperatura de revenido hasta 620°C la

cantidad de carbono en solución sólida en la martensita disminuye. La disminución en el contenido de carbono en la fase  $\alpha$  ocasiona, además de la formación de carburos, un aumento del mismo en la fase  $\gamma$ , lo que causa la estabilización de la austenita luego del enfriamiento hasta la temperatura ambiente. A temperaturas de revenido superiores a 620°C puede notarse que el contenido de carbono en la martensita observada luego del enfriamiento aumenta nuevamente, esto se debe a que para temperaturas más altas de revenido parte de la austenita formada transforma nuevamente a martensita (martensita fresca) durante el enfriamiento hasta la temperatura ambiente.

La martensita fresca en la matriz de martensita revenida puede verse mediante microscopía óptica y se presenta usualmente en forma de islas de un tono más claro que la martensita revenida cuando el material es atacado con Vilella, lo cual para algunos autores indica la forma en que la presencia de carbono totalmente en solución sólida la hace menos susceptible a este ataque[6].

En cuanto al ancho del pico  $\alpha'_{011}$  se puede apreciar su disminución a medida que se aumenta la temperatura de revenido hasta 620°C, lo cual indica que estas temperaturas de revenido promueven una disminución en el estado de tensiones en la martensita revenida. A temperaturas de revenido superiores a este valor, la forma de los picos de la martensita es cada vez más cercana a los del material homogenizado ya que con el aumento de la temperatura la cantidad de austenita inestable aumenta y por tanto transforma a martensita durante el enfriamiento, lo cual se evidencia en disminución de la intensidad del pico  $\gamma_{111}$ .

En la Figura 5.11 se muestra la microestructura del material sometido a tratamientos térmicos de revenido a diferentes temperaturas. Las imágenes fueron obtenidas mediante microscopía óptica. En la Figura 5.11a se presenta la microestructura del material en estado bruto de fundición donde se pueden observar los paquetes de listones de martensita conformando una estructura gruesa. Las figuras 5.11 b y c muestran como los listones de martensita empiezan a descomponerse en estructuras cada vez más finas a medida que aumenta la temperatura de revenido hasta 620°C, lo cual ocurre por la precipitación de carburos desde la martensita.



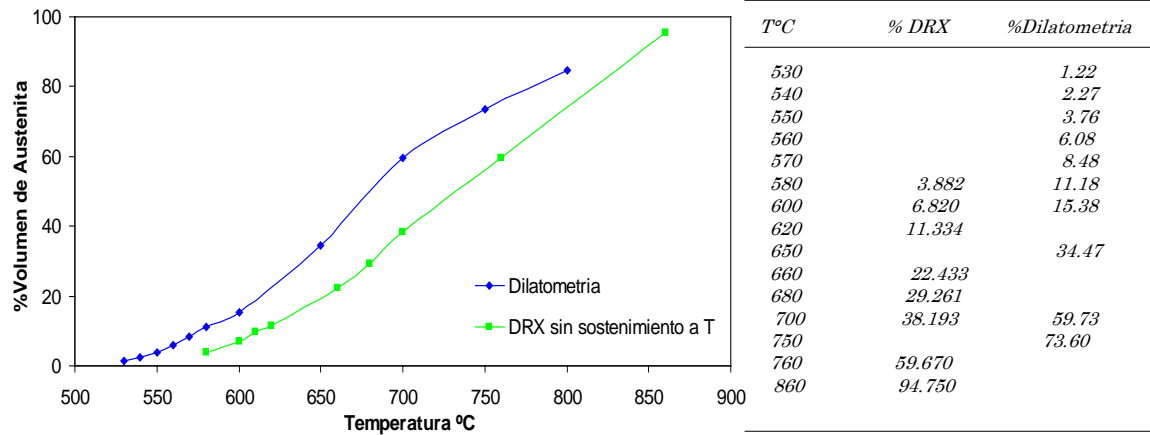
**Figura 5.11.** Microestructura del acero CA6NM en estado homogenizado (a) y luego de revenido a diferentes temperaturas con tiempo de sostenimiento de 3h. b) Revenido a 580°C, c) Revenido a 620°C, d) Revenido a 640°C.

#### 5.4 CUANTIFICACIÓN DE FASES EN EL ACERO CA6NM DURANTE EL CALENTAMIENTO Y A TEMPERATURA AMBIENTE POSTERIOR AL REVENIDO

La cuantificación de fases a diferentes temperaturas durante el calentamiento se realizó mediante el método de comparación directa con los picos  $\alpha'_{011}$  y  $\gamma_{111}$ , donde los parámetros obtenidos para la cuantificación mediante el software X'Pert High Score se presentan en el anexo 1.

Para la cuantificación durante el calentamiento se tuvo en cuenta la variación del factor temperatura y del factor estructura. Se consideró la variación de la composición de cada fase durante el calentamiento para determinar el factor de dispersión atómica, que se calculó a partir de un promedio ponderado de los elementos presentes en cada fase; adicionalmente, debido a la cercanía entre la absorción de borde de algunos elementos presentes en la aleación y la longitud de onda de la radiación incidente se incluyó el factor de corrección  $\Delta f'$ . La composición química a las diferentes temperaturas durante el calentamiento continuo se obtuvo mediante el software Thermocalc y se presenta en el anexo 3.

En la Figura 5.12 se presentan los resultados de la cuantificación realizada mediante difracción de rayos X a diferentes temperaturas durante el calentamiento y su comparación con resultados obtenidos mediante dilatometría en trabajos previos [6].



**Figura 5.12.** Cuantificación mediante difracción de rayos X de austenita formada a diferentes temperaturas y su comparación con resultados previos obtenidos por dilatometría [6].

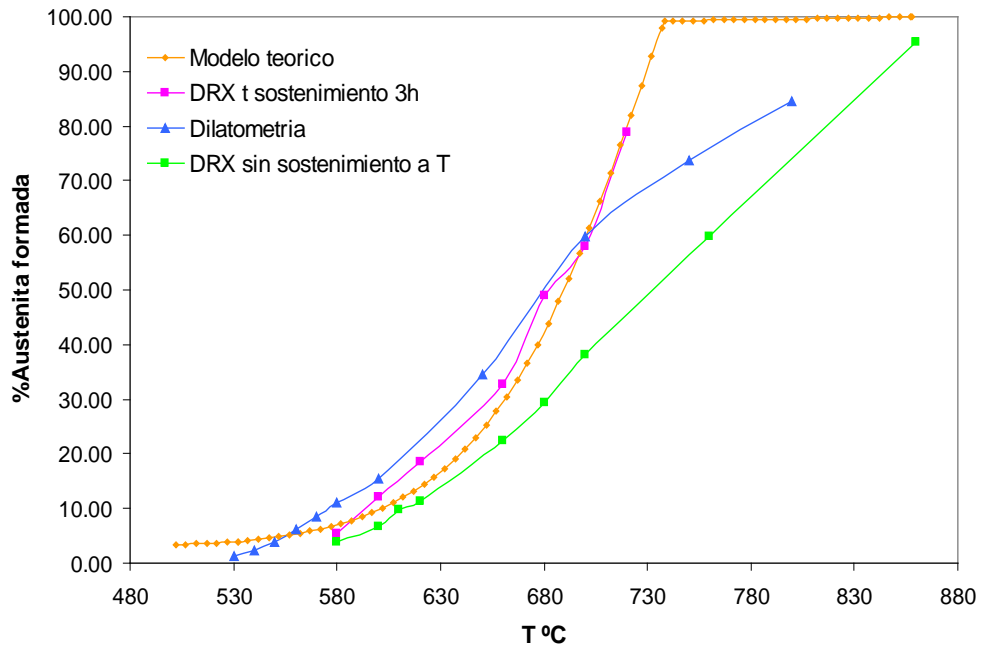
Los resultados mostrados en la Figura 5.12 correspondientes a la cuantificación de austenita formada a diferentes temperaturas durante el calentamiento continuo por difracción de rayos X fueron obtenidos utilizando los valores de intensidad integrada de los picos  $\alpha'_{011}$  y  $\gamma_{111}$  en los difractogramas obtenidos en la Figura 5.6, y mediante la relación:

$$X_A = \frac{I_A}{R_A} \left( \frac{1}{(I_A/R_A) + (I_M/R_M)} \right) \quad \text{Ecuación 5.5}$$

Los valores de intensidad integrada fueron obtenidos sin un tiempo de sostenimiento mínimo a la temperatura dada. Es de resaltar que la tasa de calentamiento programada para el ensayo por difracción de rayos X fue de 2°C/min, igual a la tasa de calentamiento a la que fueron obtenidos los resultados por dilatometría presentados.

Según los resultados que muestran la dependencia de la cantidad de fases formada a una determinada temperatura con el tiempo de sostenimiento, se calculó la máxima fracción de austenita formada a las diferentes temperaturas de revenido, valores presentados en el anexo 1. En la

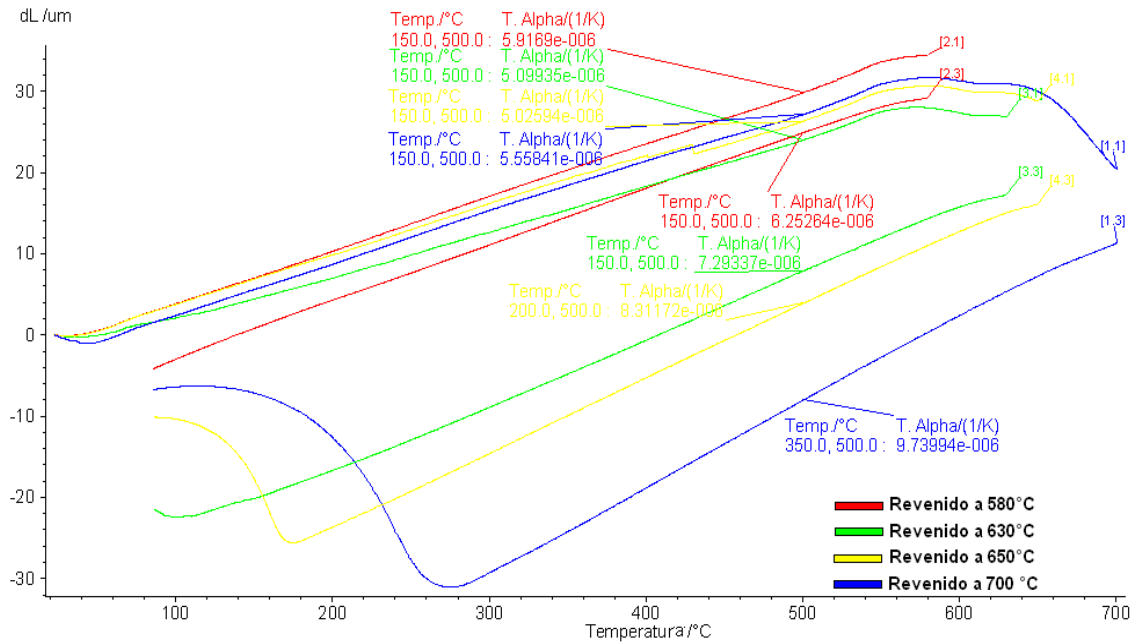
Figura 5.13 se muestra la curva de cuantificación de austenita formada con un tiempo de sostenimiento de 3h y su comparación con los resultados presentados en la figura anterior y con la curva obtenida mediante el software Thermocalc del porcentaje de austenita formada. Puede observarse la cercanía entre los valores obtenidos por difracción y los obtenidos por software, así como el efecto importante del tiempo de sostenimiento sobre la cantidad de austenita formada en la microestructura.



T°C	%DRX	%Dilatometria	%DRX t sostenimiento 3h	% Modelo teórico
530		1.22		3.96
540		2.27		4.34
550		3.76		4.82
560		6.08		5.44
570		8.48		6.24
580	3.882	11.18	5.346	7.24
600	6.820	15.38	12.124	10.07
620	11.334		18.600	14.42
650		34.47		25.26
660	22.433		32.628	30.44
680	29.261		48.930	43.81
700	38.193	59.73	57.956	61.30
720			78.800	81.91
750		73.60		99.32
760	59.670			99.36
860	94.750			100

**Figura 5.13.** Cuantificación mediante difracción de rayos X de máximo %austenita formada a diferentes temperaturas y su comparación con resultados previos obtenidos por dilatometría y resultados teóricos.

En la Figura 5.14 se muestran los resultados obtenidos por dilatometría a cuatro diferentes temperaturas de revenido con un tiempo de sostenimiento de 3h.



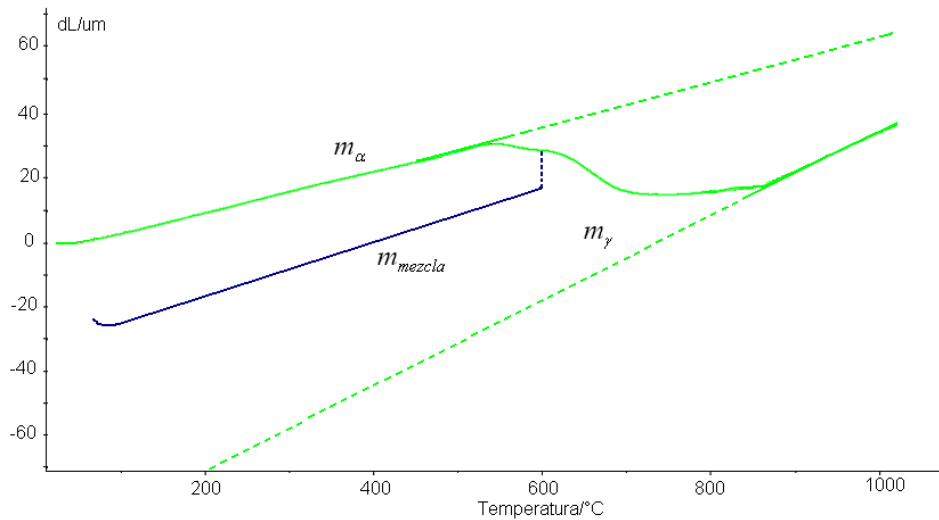
**Figura 5.14.** Curvas de dilatometría obtenidas durante el revenido a diferentes temperaturas para el acero inoxidable martensítico CA6NM.

La cantidad de austenita formada puede calcularse con la pendiente de las curvas durante el calentamiento de la martensita y la austenita al 100% y la de enfriamiento desde la temperatura de revenido la cual está compuesta por ambas fases. La relación para calcular mediante dilatometría la fracción de austenita formada está dada por[6]:

$$X_{\gamma} = \frac{m_{mezcla} - m_{\alpha}}{m_{\gamma} - m_{\alpha}}$$

**Ecuación 5.6**

En la Figura 5.15 se presenta la curva de dilatación durante el calentamiento del acero CA6NM donde pueden identificarse las pendientes de la martensita y austenita al 100% y la pendiente de la curva de enfriamiento de la mezcla desde una temperatura de revenido.



**Figura 5.15.** Curvas de dilatación de la martensita y austenita al 100% y de enfriamiento de la mezcla compuesta por ambas fases desde una temperatura de revenido.

Los resultados obtenidos de la máxima fracción de austenita formada durante el calentamiento a diferentes temperaturas se presentan en Tabla 5.1.

**Tabla 5.1.** Fracción de austenita formada durante el calentamiento, obtenida mediante dilatometría.

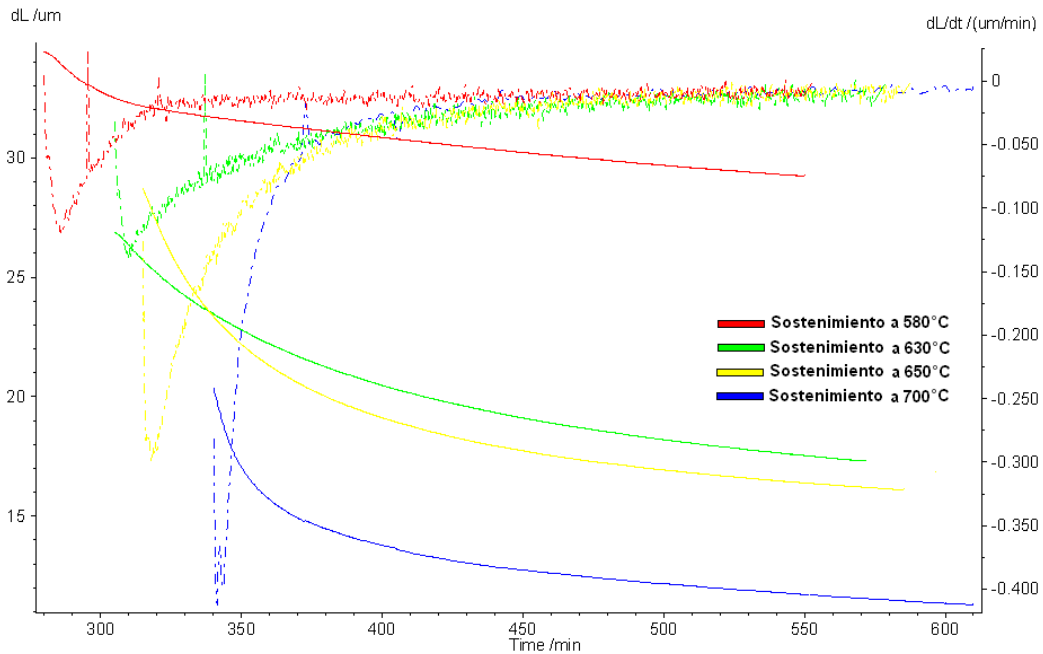
T °C	m mezcla μm/°C	X austenita	m <sub>y</sub> : m <sub>α</sub> : 0.114
580	0.069	0.073	0.065
630	0.081	0.382	
650	0.091	0.579	
700	0.099	0.740	

Es importante resaltar que cuando se obtuvo la curva de enfriamiento desde la temperatura de revenido de 580°C, la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$  fue inferior a la temperatura ambiente, por lo tanto toda la austenita formada se retuvo al final del tratamiento térmico.

Los resultados presentados en la tabla 5.1 son acordes con estudios anteriores realizados con la misma técnica, teniendo en cuenta igualmente el tiempo necesario para completar la transformación a una temperatura determinada [6].

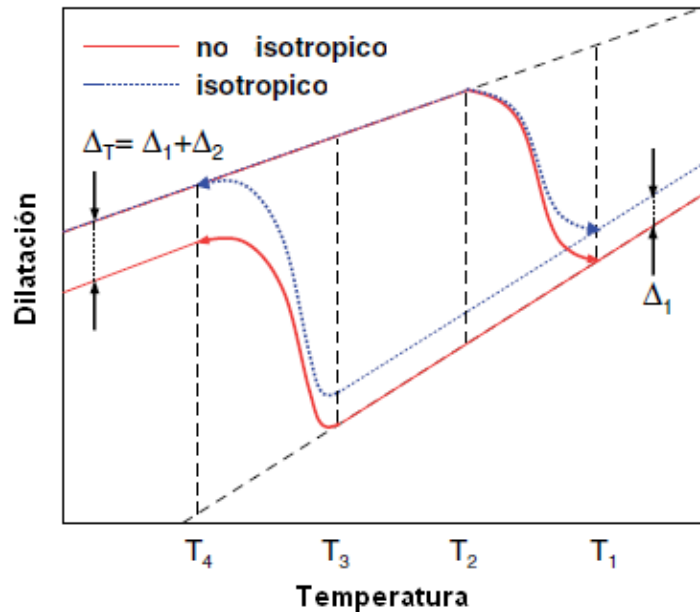
En la Figura 5.16 se presentan las curvas de dilatación en función del tiempo a diferentes temperaturas, allí puede apreciarse que para tiempos de sostenimiento superiores a 1.5h la dilatación no varía con el tiempo y por lo tanto la proporción de fases permanece constante, aspecto que se evidenció igualmente mediante difracción de rayos X.





**Figura 5.16.** Curvas obtenidas mediante la técnica de dilatometría de la dilatación en función del tiempo a temperaturas de revenido de 580, 630, 650 y 700°C.

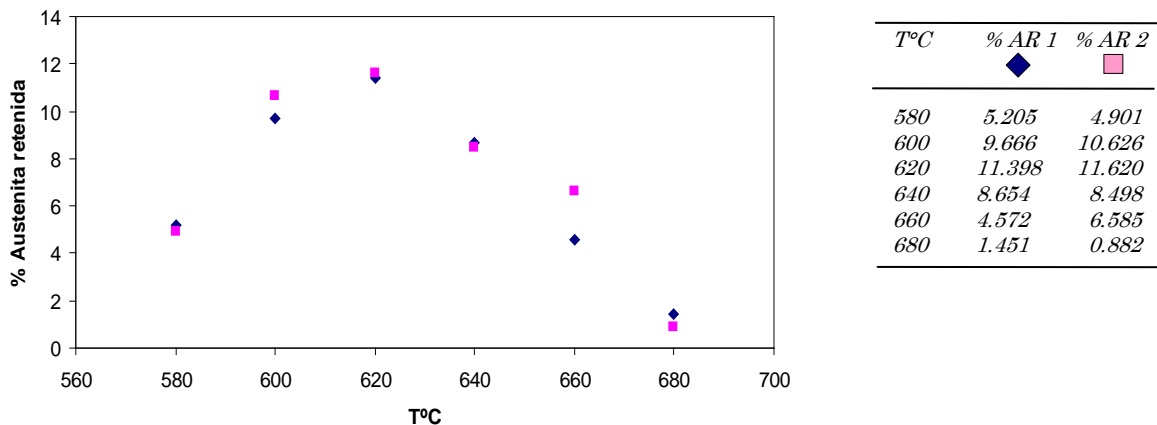
En la cuantificación realizada mediante dilatometría del porcentaje de austenita formada durante el calentamiento se obtienen valores superiores los obtenidos mediante difracción de rayos X, esto se debe a que en la regla de palanca utilizada para la cuantificación no están considerados los cambios anisotrópicos en el volumen. En la Figura 5.17 se muestra esquemáticamente este efecto: cambios no isotrópicos en el volumen ocasionan que, durante pruebas de dilatometría lineal en laboratorio, el material después de ser sometido a un ciclo térmico cerrado no regrese a la longitud inicial, lo cual se manifiesta en la curva de dilatometría como una trayectoria abierta. De la misma manera, durante el calentamiento en el intervalo de temperaturas en el cual ocurre la transformación el material puede experimentar contracciones lineales de mayor magnitud que las esperadas para el caso isotrópico, debido a que los granos de la nueva fase pueden presentar orientaciones cristalográficas preferenciales y son influenciadas por esfuerzos residuales que afectan localmente el coeficiente de Poisson. Por lo tanto, en la cuantificación por este método es posible obtener un porcentaje de fase formada mayor al que realmente está presente en la muestra.



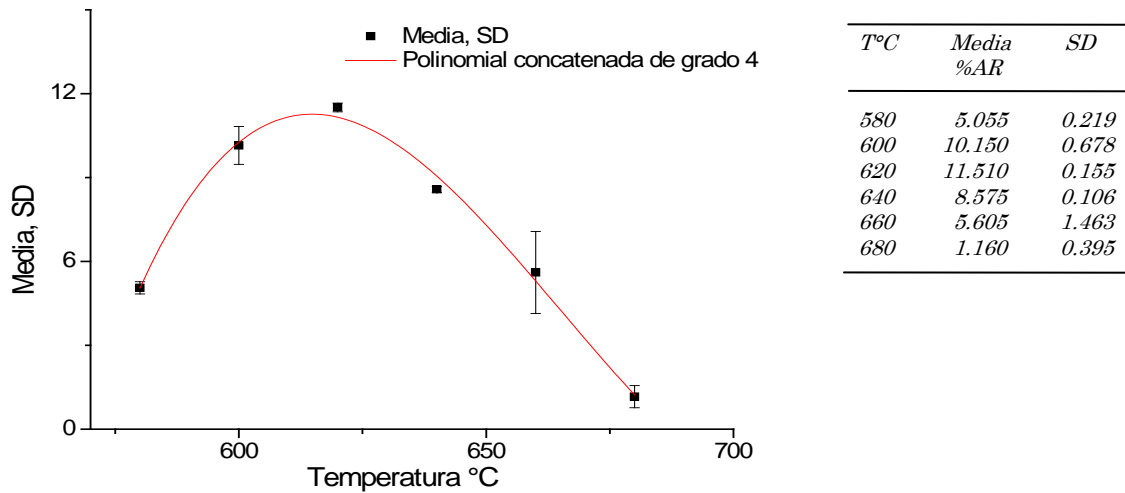
**Figura 5.17.** Curva hipotética de dilatometría representando la dilatación isotrópica y no isotrópica en un ciclo térmico [30].

La cuantificación de austenita retenida a temperatura ambiente por difracción de rayos X se realizó con el mismo procedimiento de comparación directa donde los parámetros necesarios para la cuantificación se presentan en el anexo 2. En la Figura 5.18 se presentan los resultados obtenidos mediante la cuantificación y se observa un máximo de austenita retenida a la temperatura de revenido de 620°C lo cual coincide con resultados de análisis previos para este material mediante técnicas dilatométricas donde el máximo valor de austenita retenida es de 11.63% [4][6].

Mediante un ajuste realizado a los datos obtenidos del porcentaje de austenita retenida a las temperaturas analizadas se obtuvieron los valores de la media y la desviación estándar, los cuales son presentados en la Figura 5.19.



**Figura 5.18.** Cuantificación mediante difracción de rayos X de austenita retenida a temperatura ambiente luego de revenidos a diferentes temperaturas.



**Figura 5.19.** Media y desviación estándar del porcentaje de de austenita retenida mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente luego de revenidos a diferentes temperaturas.

Según las Figura 5.18 y Figura 5.19 es de resaltar que a temperaturas de revenido inferiores a 620°C un alto porcentaje de austenita formada permanece estable a temperatura ambiente y a temperaturas superiores a ésta la cantidad de austenita retenida disminuye como consecuencia de la transformación a martensita fresca durante el enfriamiento.

## 6 CONCLUSIONES

La técnica de difracción de rayos X in-situ a alta temperatura es una herramienta de gran utilidad para identificar las transformaciones de fase en un material. Mediante esta técnica se logró identificar con precisión el intervalo de temperaturas entre las cuales ocurre la formación de austenita durante el revenido del acero inoxidable ASTM A743 grado CA6NM, que corresponde a 580-860°C.

Se analizó la evolución de los picos de difracción de la austenita y la martensita, permitiendo identificar la variación del porcentaje presente de cada una de ellas a las diferentes temperaturas y establecer correlaciones entre los detalles finos de los difractogramas, tales como ancho de los picos y pequeños desplazamientos de los máximos de intensidad con características microestructurales del material.

La cuantificación de fases en altas temperaturas con la técnica de difracción de rayos X para el acero CA6NM está acorde con resultados obtenidos por dilatometría, mostrando que este tipo de análisis pueden realizarse con alta confiabilidad y reproducibilidad siempre y cuando la preparación de la muestra sea adecuada.

Para el acero inoxidable ASTM A743 grado CA6NM se presenta un máximo de austenita retenida alrededor de un 11.6% para una temperatura de revenido de 620°C y tiempo de sostenimiento de 3h y para revenidos realizados por debajo de esta temperatura un alto porcentaje de la austenita formada permanece retenida luego del enfriamiento. A temperaturas superiores a 620°C es predominante la formación de austenita que transforma a martensita durante el enfriamiento y por tanto hay una disminución de la cantidad de austenita retenida a temperatura ambiente.

Mediante microscopia óptica de reflexión se observó en la microestructura una martensita fina y homogénea a temperaturas de revenido entre 580 y 620°C intervalo en el cual se obtiene un aumento de la cantidad de austenita retenida.

## 7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Peckner D, Bernstein I.M. Handbook of Stainless Steel. Ed Mc Graw Hill. New York. 1977.
- [2] Smith W.F, Hashemi J. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. Cuarta edición. Ed Mc Graw Hill. 2004.
- [3] Calliari I, Zanesco M, Dabalá M, Brunelli K, Ramous E. Investigation of microstructure and properties of a Ni–Mo martensitic stainless steel. Materials and Design vol. 29, 2008. p 246–250.
- [4] Crawford James D. CA-6NM– An Update. 29th Annual Steel Founders' Society of America Technical and Operating Conference and printed in Steel Foundry Facts (Issue 313). 1974.
- [5] Niederau H. J. State of Development of Soft Martensitic Stainless Chromium – Nickel steels. Ed Kurt H Miska, Climax Molybdenum Company. 1997.
- [6] Pacheco H. Transformaciones de Fase Causadas por un Tratamiento Térmico Posterior a la Soldadura en Acero Inoxidable Martensítico ASTM Grado CA6NM. Tesis de Maestría. 2008.
- [7] Bilmes P. D, Solari M, Llorente C. L. Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr–NiMo martensitic steel weld metal. Materials Characterization vol. 46, 2001. p 285– 296.
- [8] Steel Founders' Society of America. Steel Castings Handbook, High Alloy Data Sheets. Corrosion Series. 2004.
- [9] Niinaka H. Hirose A, Sogabe S, Noguchi H. 13 Cr - 3.5 Ni Martensitic Stainless Steel Casting For Hydraulic Turbine Runners. Kawasaki Steel Technical Report, 1986. p 141 – 152.
- [10] American Society for Testing and Materials. Standard Specification for Castings, Iron-Chromium, Iron-Chromium -Nickel, Corrosion Resistant, for General Application, Designation ASTM A 743/A 743M – 03.
- [11] Enerhaug J. A study of localized corrosion in supermartensitic stainless steel weldments. Tesis de doctorado. The Norwegian University of Science and Technology. 2002.
- [12] Akselsen O. M, Rørvik G, Kvaale P. E, VAN DER EIJK C. Microstructure-Property Relationships in HAZ of new 13%Cr Martensitic Steels Steel. Welding Research. 2004.
- [13] Carrouge D, Bhadeshia H. K. D. H, Woollin P. Microstructural change in high temperature heat-affected zone of low carbon weldable “13%Cr” martensitic stainless steels. STAINLESS STEEL WORLD. OCTOBER 2002.
- [14] Babu S.S, Specht E.D, Karapetrova E, Zschack P, Peet M, Bhadeshia H. K. D. H. In-situ Observations of Lattice Parameter Fluctuations in Austenite and Transformation to Bainite. Metallurgical and Materials Transactions A 36A, 2005. p 3281-3289.
- [15] Rammoa N. N, Abdulah O.G. A model for the prediction of lattice parameters of iron-carbon austenite and martensite. Journal of Alloys and Compounds vol. 420, 2006. p. 117–120.
- [16] Carrouge D. Transformation in Supermartensitic Stainless Steels. Tesis PhD. University of Cambridge. 2002. Disponible en Internet: (<http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2000/phd.html>).

- [17] Mohanty O. M. On the stabilization of retained austenite: mechanism and kinetics. *Materials Science and Engineering* vol B32, 1995. p 267-278.
- [18] Sherif M. Y, Garcia Mateo C, Sourmail T, Bhadeshia H. K. D. H. Stability of retained austenite in TRIP-Assisted steels. *Materials Science and Technology* Vol. 20, 2004. p 319-322.
- [19] Magner S. H, De Angelis R. J, Weins W. N, Makinson J. D. A historical review of retained austenite and its measurement by x-ray diffraction. *International Centre for Diffraction Data. Advances in X-ray Analysis* vol. 45, 2002. p 92-97.
- [20] Jatczak C. F. Retained Austenite and its measurement by X-Ray diffraction. *Society of Automotive Engineers, Inc*, 1980.
- [21] Mijovilovich A, Gonçalves Vieira A, Paniago R, Pfannes H.D, Mendonça Gonzalez B. Mössbauer study of retained austenitic phase in multiphase steel. *Materials Science and Engineering* vol A283, 2000. p 65–69.
- [22] Krawczyk J, Bala P, Frąckowiak J. The Mössbauer spectroscopy studies of retained austenite. *Archives of materials Science and Engineering* Vol 28 Issue 10, 2007. p 633-636.
- [23] Zhao L, van Dijk N.H, Brück E, Sietsma J, van der Zwaag S. Magnetic and X-ray diffraction measurements for the determination of retained austenite in TRIP steels. *Materials Science and Engineering* vol A313, 2001. p 145–152.
- [24] Korneev A. E, I. Stepanova A, Yaropolova E. I, Analysis of the phase composition of steels. *Metal Science and Heat Treatment* Vol. 48, Nos. 7 – 8, 2006. p 335-341
- [25] Bhadeshia H. K. D. H. Dilatometry. *University of Cambridge, Materials Science & Metallurgy*.
- [26] García de Andrés C, Caballero F.G, Capdevila C, Álvarez L.F. Application of dilatometric analysis to the study of solid–solid phase transformations in steels. *Materials Characterization* vol. 48, 2002. p 101– 111.
- [27] Liu Y.C, Sommer F, Mittemeijer E.J. Calibration of the differential dilatometric measurement signal upon heating and cooling; Thermal expansion of pure iron. *Thermochimica Acta* vol 413, 2004. p 215–225.
- [28] American Society for Testing and Materials. Standard Practice for quantitative Measurement and Reporting of Hypoeutectoid Carbon and Low-Alloy Steel Phase Transformations, Designation ASTM A 1033 – 04. 2004.
- [29] Zhao J.Z, Mesplont C, De Cooman C. Calculation of the phase transformation kinetics from a dilatation curve. *Journal of materials processing technology* vol 129, 2002. p 345-348.
- [30] Dong-Woo S, Chang-Seok O, Heung N. H, Sung-Joon K. Dilatometric analysis of austenite decomposition considering the effect of non-isotropic volume change. *Acta Materialia* vol 55, 2007. p 2659–2669.
- [31] Zhao J. Z, Mesplont C, De Cooman B. C, Kinetics of phase transformations in steels: A new method for Analysing dilatometric results. *ISIJ International* vol 41 No. 5, 2001. p. 492–497.
- [32] García Caballero F. Modelización de las transformaciones de fase en calentamiento continuo de aceros con microestructura inicial de ferrita, perlita y ferrita-perlita. Tesis doctoral. 1999.
- [33] Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Second Edition. Ed Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1978.
- [34] Porter D. A, *Phases Transformations in Metals and Alloys*. Second Edition. Ed. CHAPMAN & HALL. 1992.

- [35] Jenkins R, Snyder R. I. Introduction to X-Ray powder diffractometry. Ed. JOHN WILEY & SONS, INC. 1996.
- [36] Campos Fronzaglia G. Análises quantitativas por difração de raios-x em engenharia mineral – aplicação dos métodos de rietveld e do padrão interno. Dissertação Mestre em Engenharia. São Paulo, 1999.
- [37] Warren B. E. X ray Diffraction. Ed Addison-Wesley. 1990.
- [38] Averbach B. L. and Cohen M. X-ray determination of retained austenite by integrated intensitie. Trans. AIME, vol 176 1948. p. 401.
- [39] American Society for Testing and Materials. Standard Practice for X-Ray Determination of Retained Austenite in Steel with Near Random Crystallographic Orientation, Designation ASTM E 975-00. 2000.
- [40] Handbook metals vol. 4. ASM International.
- [41] Chung D. D. L, DeHaven P. W, Arnold H. X-Ray diffraction at elevated temperatures, A metod for In-Situ Process Analysis. Ed VCH Publishers, Inc. New York. 1992.
- [42] Anton Paar GMBH, HTH 16 High-Temperature Chamber Instruction Manual. Austria, 2007.
- [43] X'Pert HighScore Plus Online help.
- [44] Petrick Casagrande S, Castillo Blanco R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Revista de la facultad de ciencias de la UNI. Vol 9 No 1, 2005.
- [45] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayTrans/Html/search.html>
- [46] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>
- [47] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/ElemTab/z26.html>
- [48] Kynoch Press. International Tables for X-Ray Crystallography, Physical and Chemical Tables. Birmingham England. 1962.
- [49] Gobbo L. Os compostos do clínquer portland: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamentode rietveld. Disertacion de maestria. São Paulo, 2003.
- [50] Zhang P. M, Kelly L. K, Bekessy J. D, Gates M.-X, Determination of retained austenite using an X-ray texture goniometer. Materials Characterization vol. 45, 2000 p 39-49.
- [51] Badeshia H. K. D. H, Edmonds D.V. The distribution of retained austenite in martensite an the influence of inter-lath crystallography. Departamento of metallurgy and materials science, University of Cambridge. p 28-33.
- [52] Miller R. L. A rapid X ray method for the determination of retained austenite. Transaction of the ASM vol 57. 1964.
- [53] Giamei A. F, Freise E. J. Optimization of X- Ray diffraction quantitative analysis. TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME vol 239, 1967.
- [54] Xiao Q, Huang L, Ma H, Zhao X. The application of the in-situ high temperature X-ray quiantitative analysis. Journal of Alloys and Compounds vol 452, 2008. p 446–450.

**ANEXO 1**

T(°C)	HKL/FASE	2θ ±0.001	senθ/λ (λ <sup>-1</sup> )	f'=f+Δf	FF	P	LP ±0.002	e <sup>(-2M)</sup>	V <sup>2</sup> (Å <sup>6</sup> )	R(Å <sup>-6</sup> )	I (Cts*2Th)	%Vol A
									γ ±7 α±1	γ ±0.7 α±0.4	γ ±1 α±8	
580	101 α	43.833	0.242	17.457	1218.919	8	11.762	0.815	617	177.4	1196	5.331
	111 γ	42.7510	0.236	17.671	4996.011	8	12.442	0.815	2405	198.4	75	
600	101 α	43.869	0.242	17.452	1218.238	8	11.741	0.811	618	176.9	1372	12.125
	111 γ	42.770	0.237	17.666	4993.345	8	12.430	0.811	2411	197.6	211	
620	101 α	43.823	0.242	17.513	1226.769	8	11.769	0.808	619	178.4	1066	18.360
	111 γ	42.721	0.236	16.444	4326.622	8	12.462	0.808	2416	171.4	230	
660	101 α	43.787	0.242	17.519	1227.681	8	11.791	0.801	613	180.7	650	32.957
	111 γ	42.668	0.236	16.453	4331.339	8	12.497	0.801	2433	170.9	302	
680	101 α	43.771	0.242	17.522	1228.086	8	11.801	0.798	623	177.9	444	48.929
	111 γ	42.647	0.236	16.457	4333.160	8	12.511	0.798	2439	170.7	408	
700	101 α	43.751	0.242	17.525	1228.571	8	11.812	0.795	625	177.7	472	57.965
	111 γ	42.623	0.236	16.461	4335.278	8	12.526	0.795	2448	170.4	624	
860	101 α	43.641	0.241	17.546	1231.379	8	11.880	0.785	634	176.5	53	94.493
	111 γ	42.448	0.235	16.490	4350.912	8	12.643	0.785	2506	168.6	866	

**Tabla A.1** Factores para cuantificación de austenita durante el calentamiento. [48]



ANEXO 2

T(°C)	HKL/FASE	2θ ±0.001	senθ/λ (Å <sup>-1</sup> )	f'=f+Δf	FF	P	LP ±0.002	e <sup>(-2M)</sup>	V <sup>2</sup> (Å <sup>6</sup> ) γ ±7 α±1	R(Å <sup>-6</sup> ) γ ±0.7 α±0.4	I (Cts*2Th) γ ±1 α±8	%Vol A
580	101 α	44.500	0.246	17.397	1210.623	8	11.370	0.956	567	185.6	445	5.205
	111 γ	43.571	0.241	17.564	4936.166	8	11.923	0.960	2158	209.4	44	
600	101 α	44.534	0.246	17.391	1209.768	8	11.350	0.956	564	185.9	1400	9.666
	111 γ	43.588	0.241	17.561	4934.426	8	11.912	0.960	2153	209.6	169	
620	101 α	44.571	0.246	17.384	1208.843	8	11.329	0.956	561	186.4	1127	11.398
	111 γ	43.622	0.241	17.555	4930.960	8	11.891	0.960	2144	210.0	163	
640	101 α	44.549	0.246	17.388	1209.385	8	11.341	0.956	563	186.2	1458	8.654
	111 γ	43.606	0.241	17.558	4932.576	8	11.901	0.960	2148	209.8	156	
660	101 α	44.204	0.244	17.450	1218.045	8	11.542	0.956	589	182.5	1431	4.572
	111 γ	43.294	0.239	17.615	4964.420	8	12.095	0.960	2238	205.9	77	
680	101 α	44.480	0.245	17.401	1211.123	8	11.694	0.956	568	190.5	1339	1.451
	111 γ	43.550	0.241	17.568	4938.343	8	12.209	0.960	2164	213.9	22	

Tabla A.2. Factores para cuantificación de austenita retenida.[48]

### ANEXO 3

TEMPERATURA °C	ELEMENTO						
	FE	CR	NI	SI	MN	TI	C
<b>580 α</b>	8.24E-01	1.30E-01	3.23E-02	8.82E-03	4.70E-03	4.54E-05	2.43E-07
<b>580 γ</b>	7.02E-01	1.12E-01	1.39E-01	7.42E-03	3.95E-02	2.37E-05	5.64E-06
<b>600 α</b>	8.24E-01	1.31E-01	3.13E-02	8.83E-03	4.56E-03	4.88E-05	4.26E-07
<b>600 γ</b>	7.28E-01	1.15E-01	1.18E-01	7.71E-03	3.12E-02	2.11E-05	9.83E-06
<b>620 α</b>	8.25E-01	1.31E-01	2.99E-02	8.85E-03	4.35E-03	5.24E-05	7.29E-07
<b>620 γ</b>	7.49E-01	1.17E-01	1.01E-01	7.91E-03	2.46E-02	1.95E-05	1.63E-05
<b>640 α</b>	8.06E-03	1.32E-01	2.81E-02	8.88E-03	4.10E-03	5.65E-05	1.22E-06
<b>640 γ</b>	7.67E-01	1.19E-01	8.58E-02	8.06E-03	1.93E-02	1.86E-05	2.61E-05

**Tabla A.3.** Composición química de las fases  $\alpha'$  y  $\gamma$  a diferentes temperaturas durante el calentamiento. Composición química dada en porcentaje en peso. Valores obtenidos mediante software Thermocalc.