

CUANTIFICACIÓN Y ESTUDIO  
ESTRUCTURAL DE LA FASE SIGMA EN  
ACEROS AUSTENÍTICOS

por

Santiago Pablo Fernandez Bordín

Director: Dra. Silvina Paola Limandri

Co-Director: Dr. Carlos Javier Ruestes

Noviembre 2015

*Presentado ante la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la Universidad Nacional de  
Cuyo como parte de los requerimientos para la obtención del grado de  
Licenciado en Ciencias Básicas con Orientación en Física.*



*"¡Ah, la felicidad no está en el conocimiento, sino en su adquisición!  
La beatitud eterna consiste en saber más y más;  
pero saberlo todo sería la maldición de un demonio."  
(“El Poder de las palabras”. E. A. Poe)*



# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer y dedicar este trabajo a mis padres, que me apoyaron en todo momento y que siempre hicieron todo el esfuerzo posible para que yo sea feliz y pueda cumplir mis proyectos. A mis hermanos, esas 3 personas maravillosas, que han estado y van a estar a mi lado toda mi vida, su compañía siempre esta llena de alegría.

A Nadine, mi compañera de vida. Por traerle felicidad, cariño y paz a todos mis días. Por haber estado en todo momento dándome apoyo y fuerzas para seguir adelante. Por haberme soportado siempre y en especial durante la elaboración de este trabajo.

A la Dra. Silvina Limandri, mi directora, por recibirme con los brazos abiertos para realizar este trabajo, aún sin conocerme. Por todo el tiempo, paciencia, dedicación, cariño y alegría que me ha brindado.

Al Dr. Carlos Ruestes, mi co-director, por su apoyo y disposición.

A mis amigos: Agustín, Andrés, Franco P., Franco S., Ignacio y Rodrigo. Por todo el apoyo que siempre me han dado. Por haber compartido tantos momentos de alegría. Por haber hecho de la carrera algo para disfrutar y no para sufrir.

A todos los profesores de la FCEN-UNCuyo que he tenido durante la carrera, que me han ayudado a crecer tanto profesionalmente como persona. Al equipo de RECREO, con especial cariño a Lilia Dubini, un excelente grupo de trabajo que me enseñó a querer y apreciar la enseñanza de la ciencia. A la gente de GEAN-FaMAF-UNC por recibirme y ayudarme en todo lo que necesité.



# Resumen

En el presente trabajo se caracterizan las fases presentes en aceros inoxidable austeníticos de tipo *AISI* 347. Para ello, se analizan 4 muestras de este material, las cuales fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos que simulan condiciones de pos soldadura y de servicio de recipientes a presión que operan en reactores nucleares. El estudio se lleva a cabo en un microscopio electrónico de barrido utilizando principalmente la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD). Además, la información se complementa con la adquisición de mapas de rayos x, imágenes de electrones secundarios e imágenes de electrones retrodispersados.

A partir de los estudios realizados, comprobamos la precipitación de la fase sigma en las muestras sometidas a los tratamientos térmicos de 600 °C durante 100 h y 600 °C por 40 h más 284.4 h a 452 °C. Los sitios de preferencia para la precipitación de esta fase son los bordes de grano ferrita/austenita ( $\alpha/\gamma$ ) y la relación de orientación con la austenita es  $\{111\}_\gamma//\{001\}_\sigma$  y  $\langle 011 \rangle_\gamma//\langle 140 \rangle_\sigma$ . Presentamos una caracterización para las fases austenita, ferrita, carburos de niobio, silicatos, sulfuros y carburos de cromo. Además, a partir de las imágenes obtenidas estimamos la concentración de cada fase.

Adicionalmente, mediante simulaciones Monte Carlo, estudiamos la resolución espacial del EBSD para un material homogéneo de fórmula estequiométrica *FeCr* (equivalente a la fase sigma). Obtuvimos que el mínimo tamaño de fase detectable por esta técnica, dado por la resolución es de 20 nm y 75 nm en las direcciones lateral y longitudinal, respectivamente.



# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>III</b>
<b>Resumen</b>	<b>V</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>IX</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Motivación . . . . .	1
1.2. Organización del Trabajo . . . . .	3
<b>2. Consideraciones Generales</b>	<b>5</b>
2.1. Fundamentos Teóricos . . . . .	5
2.1.1. Microscopio electrónico de barrido . . . . .	5
2.1.2. Microanálisis con sonda de electrones . . . . .	11
2.1.3. Estructuras cristalinas . . . . .	14
2.1.4. Difracción de electrones retrodispersados . . . . .	17
2.2. Aceros Inoxidables . . . . .	26
2.2.1. Aceros austeníticos . . . . .	27
<b>3. Equipamiento y Métodos Utilizados</b>	<b>33</b>
3.1. Equipamiento . . . . .	33
3.2. Material Objeto de Estudio . . . . .	34
3.3. Simulación Monte Carlo . . . . .	36
3.3.1. Conceptos básicos . . . . .	37
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>41</b>
4.1. Identificación y Caracterización de Fases . . . . .	42
4.1.1. Austenita . . . . .	42
4.1.2. Ferrita . . . . .	43
4.1.3. Carburo de niobio . . . . .	45
4.1.4. Silicatos y sulfuros . . . . .	47
4.1.5. Sigma . . . . .	48
4.1.6. Carburo de cromo . . . . .	50
4.2. Estimación del Porcentaje de Fases . . . . .	51
4.3. Resolución . . . . .	52

<b>5. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>65</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>69</b>
<b>A. Mediciones EBSD</b>	<b>75</b>
<b>B. Mapas de Fases</b>	<b>77</b>
<b>C. Divulgación</b>	<b>83</b>

# Índice de figuras

2.1. Fuentes de emisión termoiónica. . . . .	6
2.2. Fuentes de emisión de campo. . . . .	7
2.3. Esquema representativo de un SEM. . . . .	8
2.4. (a) Origen de las señales en el volumen de interacción. (b) Distribución de los electrones generados en la interacción en función de su energía. . . . .	9
2.5. Comportamiento del coeficiente de electrones retrodispersados $\eta$ como función de (a) la energía de incidencia de los electrones y (b) el número atómico. . . . .	10
2.6. Espectro representativo de rayos x emitidos. . . . .	11
2.7. Transiciones de rayos x $K$ y $L$ . . . . .	12
2.8. Diagrama esquemático de un detector SDD. . . . .	13
2.9. Redes de Bravais. . . . .	16
2.10. Ley de Bragg. . . . .	18
2.11. Dispersión de una onda incidente plana con vector de onda $\mathbf{k}_0 = \mathbf{u}_0/\lambda$ por dos átomos separados por una distancia $\mathbf{r}$ , hacia un ángulo $\theta$ . . . . .	19
2.12. Construcción de Ewald, donde la esfera de Ewald tiene radio igual a $ \mathbf{k} $ y muestra que las condiciones de Laue y Bragg implican los mismos criterios para difracción. . . . .	20
2.13. Origen de las líneas de Kikuchi en EBSD. . . . .	22
2.14. Patrón de Kikuchi obtenido a 20 keV para la fase austenítica de un acero medido en este trabajo. . . . .	22
2.15. Representación esquemática de los ejes de coordenadas de la muestra y del cristal. . . . .	23
2.16. Representación esquemática de la convención Bunge-Euler. . . . .	23
2.17. Representación de los polos $\{100\}$ de un cristal cúbico en la proyección estereográfica. (a) Cristal en la esfera unidad; (b) proyección de los polos $\{100\}$ sobre el plano ecuatorial; (c) figura de polos de $\{100\}$ . . . . .	24
2.18. Diagrama esquemático del set up para EBSD. Con letras se indican los detectores de electrones retrodispersados: 'a' es el detector convencional y, 'b' 'c' y 'd' son detectores complementarios al EBSD, conocidos como FSD (por sus siglas en inglés: <i>forescatter detector</i> ). . . . .	24
2.19. Patrón de Kikuchi con los planos cristalinos y ejes de zonas indexados . . . . .	25
2.20. Sección a temperatura ambiente del diagrama ternario <i>Fe-Cr-Ni</i> . . . . .	28
2.21. Celda unitaria de la fase sigma. Los átomos anaranjados representan átomos de <i>Cr</i> y los marrones a los átomos de <i>Fe</i> . Sin embargo, cada sitio tiene la misma probabilidad de ser ocupado por un átomo <i>Cr</i> o <i>Fe</i> . . . . .	30

3.1.	Eficiencia intrínseca del detector SDD utilizado en este trabajo. . . . .	33
3.2.	Fotos de algunas de las muestras utilizadas en este trabajo. . . . .	35
3.3.	Esquema de la trayectoria de una partícula en un material homogéneo . . . . .	38
4.1.	Figuras de polos de $\{100\}$ para la fase austenita. El eje central corresponde a la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. El color rojo corresponde a una mayor densidad de puntos en la figura, mientras que el azul corresponde a la intensidad nula. . . . .	43
4.2.	Identificación de la fase ferrítica en las muestras 2AWA2, con flechas negras en los bordes de grano de austenita y con flechas blancas dentro de la matriz de austenita. Referencias en (a): austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), carburo de niobio (anaranjado). . . . .	44
4.3.	Identificación de la ferrita a partir de las distintas imágenes adquiridas para la muestra 2-100h-c . . . . .	44
4.4.	Superposición de las figuras de polos de austenita (negro) y ferrita (azul). En <b>1.</b> $\langle 110 \rangle_{\gamma}$ con $\langle 111 \rangle_{\alpha}$ y en <b>2.</b> $\{111\}_{\gamma}$ con $\{110\}_{\alpha}$ . Las curvas en las figuras de polos corresponden a los contornos de las zonas de mayor intensidad. . . . .	45
4.5.	$NbC$ indexado correctamente por el software. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), $NbC$ (anaranjado). . . . .	46
4.6.	Identificación de $NbC$ en una imagen de electrones retrodispersados para la muestra 2-40h-c. . . . .	46
4.7.	Superposición de las figuras de polos de austenita (negro) y carburo de niobio (anaranjado). En <b>1.</b> $\{001\}_{\gamma}$ con $\{001\}_{NbC}$ , en <b>2.</b> $\{011\}_{\gamma}$ con $\{011\}_{NbC}$ y en <b>3.</b> $\{111\}_{\gamma}$ con $\{111\}_{NbC}$ . . . . .	47
4.8.	Precipitados de silicatos, sulfuros, $NbC$ y otra fase desconocida con contenido de Ti y Cr. . . . .	48
4.9.	Identificación de fase sigma en mapas EBSD a diferentes magnificaciones en la muestra PWHT+A2. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), $NbC$ (anaranjado), $\sigma$ (rojo), carburo de cromo (amarillo). . . . .	49
4.10.	Identificación de fase sigma en diferentes sitios. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), $NbC$ (anaranjado), $\sigma$ (rojo), carburo de cromo (amarillo). . . . .	49
4.11.	Relación de orientación $\gamma/\sigma$ . En (a) se superponen las figuras de polos de austenita (negro) y sigma (rojo); en <b>1.</b> $\{111\}_{\gamma}$ con $\{001\}_{\sigma}$ y en <b>2.</b> $\langle 011 \rangle_{\gamma}$ con $\langle 140 \rangle_{\sigma}$ . En (b) se muestran las orientaciones de los cristales de austenita y sigma. . . . .	50
4.12.	Identificación del carburo de cromo en la muestra PWHT+A2. Referencias en (a): austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), $NbC$ (anaranjado), carburo de cromo (amarillo). . . . .	51
4.13.	Direcciones de los diferentes tipos de resoluciones. . . . .	53
4.14.	Fracción de electrones retrodispersados en función de la energía de corte. . . . .	54
4.15.	Fracción de electrones retrodispersados para la energía de corte de 300 eV. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 25, 50, 68, 80 y 90 % del total de electrones retrodispersados. . . . .	55

4.16. Fracción de electrones retrodispersados para la energía de corte de 19 keV. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 10, 25, 50, 68, 80 y 90 % del total de electrones retrodispersados. . . . .	55
4.17. Características del volumen de interacción para diferentes energías de corte. . .	56
4.18. Contraste experimental en función de la energía de corte para Fe obtenido por Deal et al. [59]. . . . .	57
4.19. Fracción de electrones retrodispersados que aportan al volumen de difracción. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 10, 25, 50, 68, 80 y 90 %. . . . .	58
4.20. Esquema del modo para medir las resoluciones (a) lateral y (b) longitudinal. . .	59
4.21. Cálculo de la resolución. . . . .	59
4.22. Cálculo de la resolución lateral. . . . .	60
4.23. Cálculo de la resolución longitudinal. . . . .	60
4.24. Cálculo de la resolución en z. . . . .	60
4.25. Efecto de channeling. . . . .	62
B.1. Mapas de fases para la muestra 2AW2. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado). . . . .	78
B.2. Mapas de fases para la muestra PWHT+A2. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado), $\sigma$ (rojo), carburo de cromo (amarillo). . . . .	79
B.3. Mapas de fases para las muestra 2-100h-c. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado), $\sigma$ (rojo), carburo de cromo (amarillo). . . . .	81
B.4. Mapas de fases para la muestra 2-40h-b. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado). . . . .	82
C.1. Poster presentado en la 100 <sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina	84



# Índice de tablas

2.1. Características de las diferentes fuentes de electrones para una energía de 20 <i>keV</i>	7
3.1. Descripción de las muestras estudiadas en este trabajo. . . . .	35
4.1. Porcentajes de fases obtenidos para las muestras estudiadas en este trabajo. . .	52
4.2. Aporte de los electrones retrodispersados a la señal de difracción. . . . .	58
4.3. Historia de la resolución de EBSD. Para las referencias de estos trabajos ver [58].	61
A.1. Lista de los mapas EBSD medidos y características de los mismos. . . . .	76



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Motivación

La caracterización de las estructuras cristalinas, así como la determinación del tamaño de fases, composición y orientación en diversos materiales es de gran importancia en muchas áreas de la ciencia ya que, por ejemplo, el tamaño de grano afecta las propiedades mecánicas, físicas y de superficie del material. Los recientes avances en la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD, por sus siglas en inglés: *electron backscatter diffraction*) en los microscopios electrónicos de barrido han mostrado su gran potencialidad para determinar orientación de granos individuales, estudiar la textura local, identificar fases cristalinas, etc. [1].

El EBSD comenzó a desarrollarse a principios de los años 1950 por los investigadores Alam *et al.* [2] quienes descubrieron una serie de patrones de difracción a los que denominaron *Wide-Angle Back-Scattering diffraction* que se relacionaban con los resultados encontrados en los estudios sobre teoría de difracción obtenidos por Kikuchi a principios de 1920 [3]. Posteriormente esta teoría fue confirmada por Venables y Harland en 1973 [4], quienes la aplicaron al estudio de la cristalografía de algunos materiales. En 1980, Dingley, Wright, Adams y Schwarzer [5], automatizaron el análisis de patrones EBSD para determinar la orientación cristalina presente en los granos de un material. Sin embargo, no fue sino hasta principios de 1990 que esta técnica comenzó a utilizarse ampliamente, donde el desarrollo de cámaras de video más sensibles, de dispositivos que posibilitaron la adquisición de imágenes por computadora y de algoritmos que permitieron la indexación de los patrones sin la interferencia del operador, la transformaron en una herramienta importante para el estudio cristalográfico de los materiales.

En Argentina esta técnica está comenzando a tomar potencialidad. Esto se debe a que hace pocos años se dispone del equipamiento necesario para realizar estas mediciones. Además actualmente solo hay 4 equipos en nuestro país que poseen este equipamiento y muy pocos de ellos están realmente aprovechados o abiertos a toda la comunidad científica.

Uno de los materiales más estudiados por esta técnica son los aceros. Los aceros, así como

muchos de los materiales sólidos que nos rodean, poseen una estructura cristalina. La mayoría de estos materiales son policristalinos, es decir, que están compuestos por pequeños monocristales llamados granos. La manera en la que estos granos se orientan y las fases que se forman en el material depende de las condiciones en las cuales fue formado y a las cuales fue sometido. Dos claros ejemplos de procesos a los cuales se someten algunos aceros que modifican sus propiedades son los tratamientos térmicos y el laminado [6].

Los depósitos realizados por soldadura en aceros inoxidable austeníticos sobre aceros al carbono o de baja aleación son ampliamente utilizados en la construcción de recipientes a presión para diversas aplicaciones con el objetivo de proteger el material base de la corrosión. En el caso particular de la industria nuclear, el recubrimiento (“cladding”) de los recipientes cumple la función adicional de disminuir, al evitar la corrosión del metal base, el transporte total de iones que pueden activarse al atravesar el núcleo de los reactores, disminuyendo de ese modo la dosis colectiva de la instalación.

En la formulación de las aleaciones que se utilizan para realizar los depósitos por soldadura se realiza un balance entre los elementos alfégenos y gamágenos que constituyen la misma a fin de obtener, luego del depósito, entre un 5 y un 10% de ferrita delta ( $\delta$ -ferrita) en el material. La presencia de esta ferrita es de suma importancia a fin de evitar el fenómeno de fisuración en caliente (“hot cracking”) durante la solidificación. La  $\delta$ -ferrita generada es inestable a la temperatura del tratamiento térmico de pos soldadura (PWHT, por sus siglas en inglés *Post welding heat treatment*) que se aplica al componente final y puede descomponerse generando diversas fases minoritarias entre las que se destaca la fase sigma. El estudio de la formación y posterior evolución durante el servicio de la fase sigma en los recubrimientos de recipientes es de vital importancia ya que la presencia de esta fase puede afectar no solo las propiedades de corrosión de la aleación sino también disminuir la tenacidad de la misma [7]. Este efecto debe ser especialmente considerado con miras a la operación prolongada de las instalaciones, ya que se debe garantizar el funcionamiento seguro y confiable de las mismas por el mayor período de tiempo posible.

Una manera de simular condiciones de servicio de un material a determinada temperatura  $T_s$  durante un tiempo  $t_s$ , consiste en utilizar la extrapolación de tipo Arrhenius. Esta extrapolación nos da el tiempo equivalente  $t_l$  a la cual someter el material a una temperatura  $T_l$  más grande que  $T_s$ .

$$t_l = t_s \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_l} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \quad (1.1)$$

donde  $Q$  es la energía de activación y  $R$  es la constante de los gases.

En el caso particular de un reactor se pretende que sea operativo por 30 años con posibilidad de extenderlo a 60. Por lo que, considerando que la temperatura de servicio es de 300 °C y que la energía de activación del material que compone a los recipientes a presión es de 200 kJ/mol

puede verse en la ecuación 1.1 que un tratamiento a 425 °C durante 285 h equivaldría a las condiciones de servicio establecidas.

La propuesta de este trabajo consiste en la caracterización estructural a través de EBSD de aceros utilizados en el ámbito nuclear sometidos a diferentes tratamientos térmicos que simulan condiciones de tratamientos pos soldadura y de servicio. También se complementarán los resultados con análisis composicionales mediante espectrometría de rayos x, imágenes de electrones secundarios e imágenes de electrones restrodispersados. Particularmente, es uno de los objetivos principales de este trabajo determinar la presencia (o ausencia) de la fase sigma. Otro objetivo de este trabajo consiste caracterizar la resolución de la técnica de EBSD mediante simulaciones Monte Carlo para conocer las limitaciones de la misma.

## 1.2. Organización del Trabajo

En la sección 1.1 de este capítulo, presentamos una breve introducción describiendo los antecedentes y motivaciones que dieron lugar al desarrollo de este trabajo.

En el capítulo 2 damos una introducción breve de las técnicas y el funcionamiento del equipo de medición utilizados para realizar este trabajo, así como también, describimos los aspectos generales del material de estudio. Todos estos conceptos permiten el entendimiento de este trabajo.

En el capítulo 3 hacemos referencia a los equipos de medición utilizados y a los parámetros generales que se optimizaron para realizar las mediciones. También presentamos las características específicas del material estudiado y la preparación metodológica seguida para su estudio. Es en este capítulo donde, además, describiremos brevemente las características y el tipo de simulación Monte Carlo utilizada para estudiar la resolución de EBSD.

En el capítulo 4 presentamos los resultados obtenidos y discutimos los mismos comparando con la información disponible en la literatura. Comenzamos con la caracterización de cada fase detectada y finalizamos con el estudio de la resolución de EBSD.

Finalmente, en el capítulo 5 resumimos las principales conclusiones de este trabajo y presentamos algunas ideas para trabajos futuros en esta línea de investigación. Tres apéndices se han incluido en este trabajo, el primero describe los parámetros utilizados en cada medición particular de EBSD; el segundo muestra todos los mapas de fases, algunos de los cuales no fueron mostrados en el capítulo 4 aunque también se utilizaron para la obtención de los resultados; mientras que el tercero muestra el poster presentado en la “100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina”.



# Capítulo 2

## Consideraciones Generales

### 2.1. Fundamentos Teóricos

#### 2.1.1. Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: *scanning electron microscope*) es una de las herramientas más versátiles para el estudio microestructural de sólidos. A partir de la irradiación con electrones permite producir imágenes de alta resolución (de 10 a 20 Å) de la superficie de la muestra en estudio. A pesar de la complejidad de los mecanismos involucrados para la obtención de la imagen, el resultado es fácil de interpretar.

El SEM cuenta con varias facilidades que permiten estudiar las características composicionales, morfológicas y cristalográficas de la muestra [8]. Algunas de las ventajas del SEM son: buena resolución (algunas decenas de Å), gran profundidad de foco (que da una imagen con apariencia tridimensional), posibilidad de combinar el análisis microestructural con el microanálisis químico y de incluir otras técnicas complementarias (electrones retrodispersados, catodoluminiscencia, difracción de electrones retrodispersados, etc.) [9].

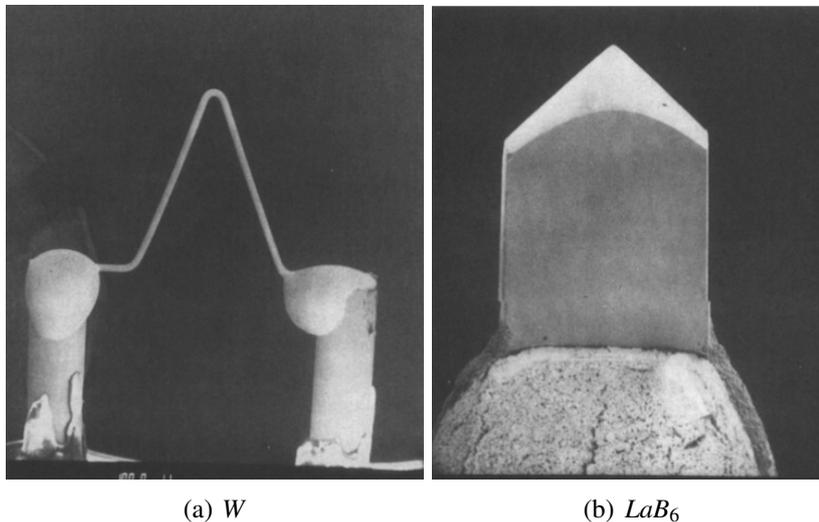
#### Principio básico de funcionamiento

En los SEMs convencionales el haz de electrones que incide sobre la muestra se produce mediante la emisión termoiónica de un filamento de tungsteno ( $W$ ) (Fig. 2.1.a), y un poco más recientemente se ha hecho común el uso del hexaboruro de lantano ( $LaB_6$ ) (Fig. 2.1.b) [10]. Los electrones poseen carga eléctrica por lo que pueden enfocarse mediante lentes magnéticas: un sistema de lentes condensadoras forma primero una imagen reducida del filamento de alrededor de  $1\ \mu m$ , y luego una lente objetivo reduce esta imagen a unas decenas de Å. La carga de los electrones permite además acelerarlos hacia la muestra (que debe ser conductora) mediante una diferencia de potencial adecuada, logrando seleccionar con precisión la energía del haz.

La emisión termoiónica representa la probabilidad de que los electrones de conducción puedan escapar del pozo de potencial que los liga. La expresión para la densidad de corriente emitida,  $j$ , está dada por la ley de Richardson, la cual establece que

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_W}{k_B T}\right) \quad (2.1)$$

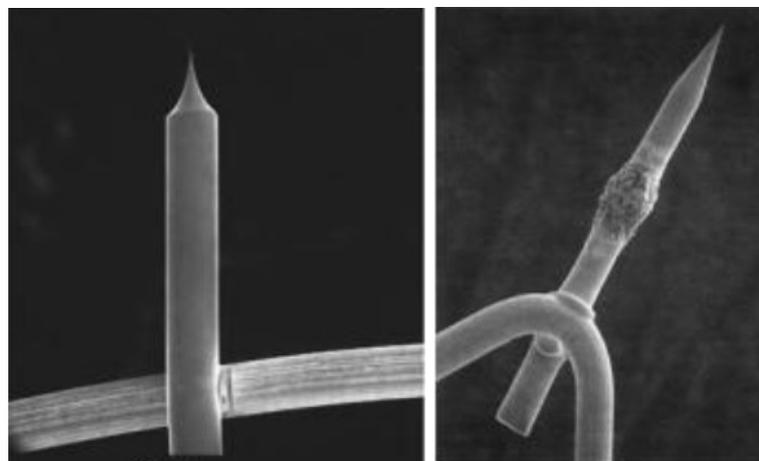
donde  $T$  es la temperatura del metal,  $\phi_W$  es la función trabajo del metal (4.5 eV para W y 2.7 eV para  $LaB_6$ ),  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $A$  es la constante de Richardson, que depende del material del cátodo [11]. Los filamentos mencionados anteriormente trabajan a una temperatura aproximada de 2000-2800 °C, para la cual las densidades de corriente de emisión típicas son de 10 A/cm<sup>2</sup> en el caso del W, y 100 A/cm<sup>2</sup> para el  $LaB_6$ , correspondiendo a corrientes de haz entre 1 y 100 nA.



**Figura 2.1:** Fuentes de emisión termoiónica.

Existen otras fuentes electrónicas más intensas, éstas son las fuentes de emisión de campo (FEG, por sus siglas en inglés *field emission gun*), que son más duraderas y permiten mejores resoluciones por ser de mayor brillo. En estas fuentes, un campo eléctrico intenso es aplicado en las proximidades cátodo (un alambre terminado en una punta afilada y apoyado sobre una horquilla de tungsteno, Fig. 2.2), el cuál posee una punta de radio  $< 100 \text{ nm}$  [11]. Esto reduce la barrera de potencial y favorece el efecto túnel, permitiendo a los electrones escapar del material. Las fuentes de electrones que utilizan este efecto deben operar a un alto vacío (menor que  $10^{-7} \text{ Pa}$ ) para evitar el deterioro del material, a diferencia de las anteriores, que funcionan a unos  $10^{-3} \text{ Pa}$ . Dos formas de emisión de campo son usadas en el SEM. La primera es conocida como emisión de campo fría, ésta se basa puramente en la aplicación de un campo intenso para favorecer el efecto túnel de los electrones y puede operar a temperatura ambiente. La segunda clase es la denominada emisión tipo Schottky, en ésta, el campo aplicado a la punta del

cátodo es utilizado principalmente para para reducir la barrera eficaz de la función trabajo. Para reducir aún mas la función trabajo, se adiciona  $ZrO_2$  al cátodo. En la tabla 2.1 se comparan las principales característica de las diferentes fuentes de emisión electrónica.



(a) Tipo frío

(b) Tipo Schottky

**Figura 2.2:** Fuentes de emisión de campo.

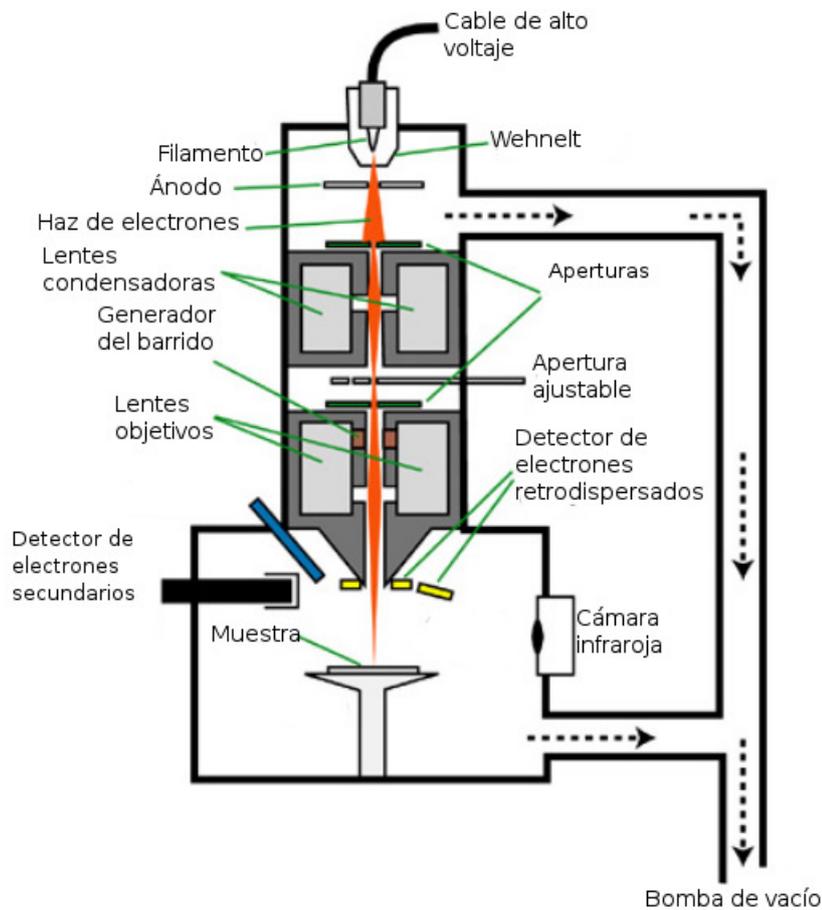
	W	$LaB_6$	FEG (Frío)	FEG (Schottky)
Función Trabajo (eV)	4.5	2.7	4.5	3
Temperatura de operación (K)	2700	1700	300	1750
Densidad de corriente ( $A/m^2$ )	$5 \times 10^4$	$10^6$	$10^{10}$	$10^9$
Tamaño de la punta ( $\mu m$ )	50	10	< 0.01	0.015-0.030
Brillo ( $A/(cm^2sr)$ )	$10^5$	$5 \times 10^6$	$10^8$	$10^8$
Tiempo de vida (h)	100	500	> 1000	> 1000
Presión de vacío (Pa)	$10^{-2}$	$10^{-4}$	$10^{-8}$	$10^{-8}$

**Tabla 2.1:** Características de las diferentes fuentes de electrones para una energía de 20 keV

El barrido del SEM se realiza con una bobina de deflexión que hace recorrer el haz por la muestra en sincronía con la adquisición de las señales, que como veremos más adelante, pueden ser de distintos tipos. En la figura 2.3 se puede observar un esquema representativo de un SEM.

### Interacción de los electrones con la materia

Los procesos elementales que ocurren al irradiar un material con un haz de electrones son interacciones elásticas e inelásticas, aunque la señal final es el resultado de la difusión que éstos sufren como consecuencia de la pérdida gradual de la energía, y del ensanchamiento de las trayectorias del haz (straggling) en virtud de las sucesivas deflexiones que sufren los electrones [10].

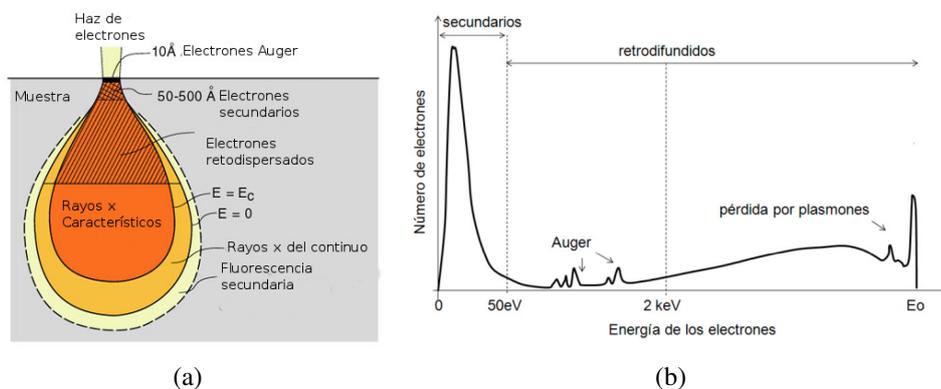


**Figura 2.3:** Esquema representativo de un SEM.

- **Interacciones elásticas:** Ocurren cuando el blanco del electrón incidente es un núcleo. El electrón incidente es deflectado pero no se produce radiación, ni se excita al núcleo blanco. La partícula incidente pierde sólo la fracción de su energía cinética necesaria para conservar el momento de las dos partículas involucradas. La probabilidad de experimentar este tipo de interacciones es alta y en general las deflexiones son pequeñas, existiendo también baja probabilidad de deflexión a ángulos grandes.
- **Interacciones inelásticas:** Éstas ocurren disipando energía en la red, preferentemente con los electrones atómicos. En ese caso los ángulos de dispersión son pequeños, pues ahora las masas del proyectil y del blanco de dispersión son iguales. La transferencia de energía puede traducirse en excitaciones atómicas o ionizaciones (con la consiguiente emisión de rayos x característicos), lo que suele referirse como frenado de electrones. Estas pérdidas de energía son evidentemente discontinuas y ocurren al azar; sin embargo, la energía que en promedio se disipa en un evento es pequeña, por lo cual puede pensarse que la energía del electrón decrece suavemente a medida que penetra la muestra. Teniendo esto en mente, suelen realizarse los cálculos bajo la suposición de pérdidas continuas de energía.

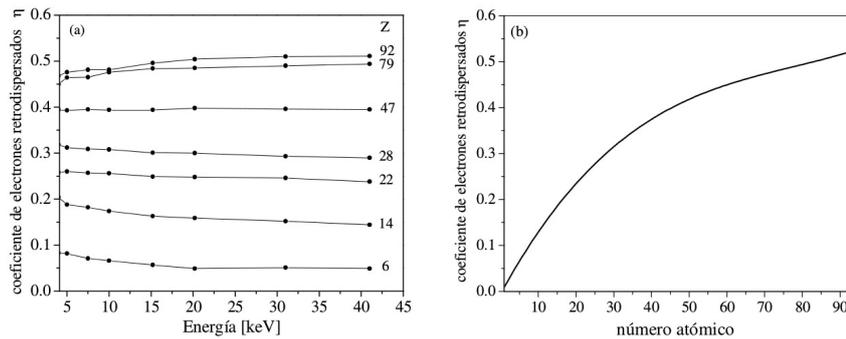
## Tipos de señal

La interacción de los electrones del haz incidente con los átomos que componen la muestra resulta en la emisión de distintas señales que dan lugar a las imágenes que pueden observarse en el SEM. Estas interacciones se llevan a cabo en un determinado volumen dentro de la muestra, conocido como volumen de interacción, el cual tiene una dimensión del orden de  $10\text{ nm}$ - $10\text{ }\mu\text{m}$  dependiendo de la energía del haz y del número atómico medio del blanco [11]. Cada una de las señales proviene de diferentes partes del volumen de interacción (Fig.2.4.a) y con diferentes energías (Fig. 2.4.b). A continuación se explican brevemente de las señales generadas más utilizadas para la formación de imágenes.



**Figura 2.4:** (a) Origen de las señales en el volumen de interacción. (b) Distribución de los electrones generados en la interacción en función de su energía.

- **Electrones retrodispersados:** Los electrones incidentes pueden tener pocas interacciones elásticas con grandes ángulos de dispersión, lo que puede provocar que abandonen la muestra con una energía similar a la de incidencia. La fracción de electrones retrodispersados,  $\eta$ , depende fuertemente del número atómico del material y débilmente de la energía del electrón incidente (Fig. 2.5) [10]. Esta dependencia da lugar al contraste de número atómico, de modo que la detección de esta señal puede brindar información acerca de la composición química de la región irradiada. Si la muestra es cristalina, algunos de los electrones con energía cercana a la del haz incidente pueden ser difractados. Este fenómeno nos brinda información cristalográfica de la muestra y lo explicaremos en detalle más adelante.
- **Electrones secundarios:** Las interacciones de los electrones incidentes incluyen ionizaciones, y los electrones arrancados de los átomos de la muestra pueden eventualmente emerger también por la superficie irradiada. Estos electrones, conocidos como electrones secundarios, poseen energía mucho menor que la de los electrones primarios (la gran mayoría alrededor de  $3\text{ eV}$ , pudiendo excepcionalmente llegar a algunas decenas de  $\text{eV}$ ). Por



**Figura 2.5:** Comportamiento del coeficiente de electrones retrodispersados  $\eta$  como función de (a) la energía de incidencia de los electrones y (b) el número atómico.

consiguiente sólo pueden provenir de capas superficiales del material estudiado, de modo que el ensanchamiento del haz no limita tanto su resolución [10].

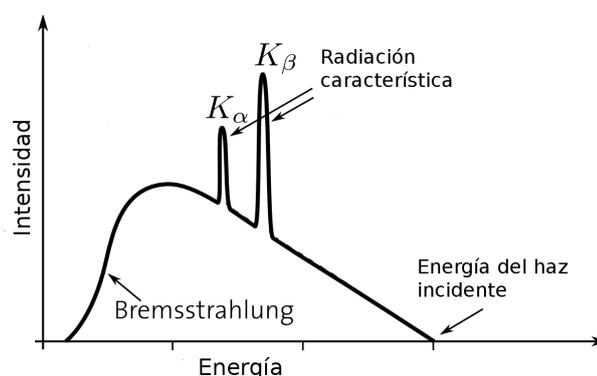
- **Electrones transmitidos:** Si la muestra es transparente al haz incidente, los electrones primarios transmitidos pueden ser recolectados por un detector semiconductor ubicado debajo del porta muestra [11]. Las muestras que presentan suficiente transmisión de electrones para 10-50 keV, también son excelentes para 100-300 keV, energía típica usada en microscopios electrónicos de transmisión (TEM) donde se obtiene una mejor resolución. La medición de electrones transmitidos en SEM, que suele utilizarse para muestras biológicas, es una posibilidad adicional.
- **Espectro de rayos x:** Uno de los mecanismos de relajación de una ionización en una capa atómica interna provocada por el haz incidente es el llenado de la vacancia mediante el decaimiento de un electrón de una capa atómica más externa. La energía involucrada en esta transición (igual a la diferencia de energía de los niveles intervinientes) es liberada mediante la emisión de un fotón. Debido a que los niveles de energía de los electrones atómicos son discretos y tienen valores diferentes para cada átomo, la energía del fotón emitido es característica de los niveles involucrados y del átomo considerado.
- **Electrones Auger:** En algunos casos, el fotón emitido, por una transición electrónica explicada anteriormente, es absorbido por otro electrón del mismo átomo, el cuál es eyectado como resultado de un efecto fotoeléctrico interno. A este electrón se le denomina electrón Auger.
- **Catodoluminiscencia:** La catodoluminiscencia es la emisión de luz del rango ultravioleta hasta el infrarrojo producido por el bombardeo del haz de electrones. Se produce cuando se excitan electrones de valencia y luego se ocupa el lugar vacante desde órbitas con energías no mucho mayores que la inicial.

### 2.1.2. Microanálisis con sonda de electrones

El microanálisis es una de las técnicas no destructivas más importantes para el análisis químico de materiales orgánicos e inorgánicos. A través de la identificación de los rayos x emitidos por la muestra es posible reconocer los elementos presentes y determinar la composición elemental en regiones de  $\sim 1 \mu m$  de diámetro (por ello el nombre de microanálisis) [9]. Otra característica importante del microanálisis es la posibilidad de obtener un mapa composicional de la región en observación, permitiendo, por ejemplo en metales, correlacionar la metalografía óptica o electrónica con información microcomposicional. La detección de los rayos x puede ser realizada con dos tipos de espectrómetros: dispersivos en energía (EDS, por sus siglas en inglés: *energy dispersive spectrometer*) y dispersivos en longitudes de onda (WDS, por sus siglas en inglés: *wavelength dispersive spectrometer*).

#### Origen de la señal de rayos x

Durante la interacción del haz de electrones con la muestra se generan rayos x que dan origen a un espectro como el que se muestra en la figura 2.6. Este espectro posee dos componentes: una continua y otra característica.



**Figura 2.6:** Espectro representativo de rayos x emitidos.

#### ***Radiación del continuo o Bremsstrahlung***

Cuando un electrón incidente interactúa con el campo coulombiano de un núcleo atómico de la muestra, se producen deflexiones y emisión de radiación a medida que el electrón pierde energía cinética. La energía de esos fotones, conocidos como radiación de frenado o Bremsstrahlung, se extiende hasta la energía de los electrones incidentes.

#### ***Radiación Característica***

Los rayos x característicos se emiten como consecuencia de las transiciones de un electrón entre niveles atómicos internos del átomo. Para que tales transiciones sean posibles, primero

debe ser creada una vacancia en un nivel interno del átomo y luego, un electrón procedente de un nivel más externo debe decaer, llenando la vacancia de manera radiativa.

Las líneas características reciben nombres que están de acuerdo con la capa en la cual se generó la vacancia y a la cual decae el electrón. Por ejemplo, el grupo de líneas *K* corresponde a transiciones desde las capas *L*, *M*, *N*, etc. hacia la capa *K*. Mediante subíndices se denota la capa desde la cual se produjo el llenado de la vacancia. Así, por ejemplo, la línea  $K_{\alpha}$  corresponde a una transición desde el nivel  $2p$  (capa *L*) hacia el nivel  $1s$  (capa *K*). En realidad, la línea  $K_{\alpha}$  involucra dos transiciones posibles:  $2p_{3/2} \rightarrow 1s$  y  $2p_{1/2} \rightarrow 1s$  [12]. Esto da lugar a las líneas  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , respectivamente, las cuales se conocen como estructura fina del espectro. En la figura 2.7 se muestran las estructura fina de las transiciones características de rayos x para el grupo *K* y *L*.

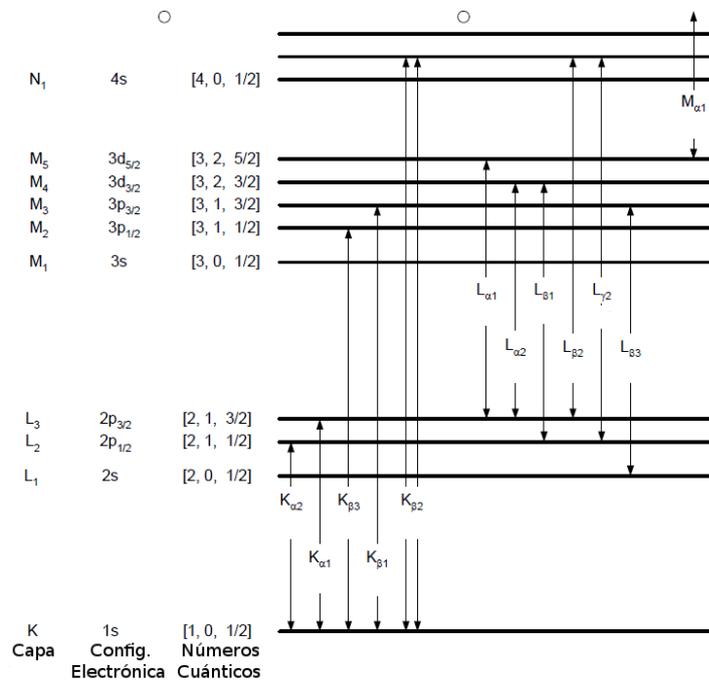


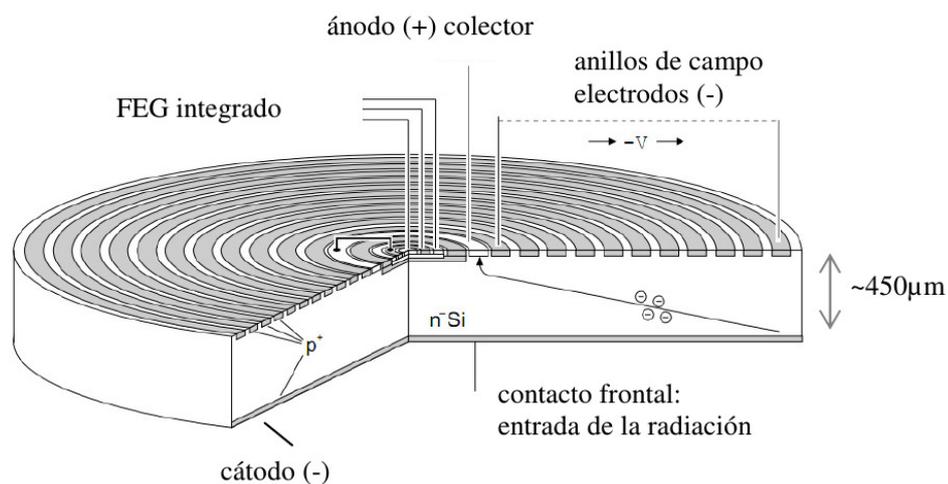
Figura 2.7: Transiciones de rayos x *K* y *L*.

### Espectrómetro dispersivo en energía (EDS)

Los detectores dispersivos en energías se fabrican con materiales semiconductores (generalmente Si o Ge). Los fotones que ingresan al detector pierden su energía dando origen a un número de cargas eléctricas (pares electrón-hueco) que es proporcional a la energía del fotón incidente. Como la señal está formada por cargas en movimiento, cualquier ruido electrónico debe ser minimizado. Esto se logra enfriando el cristal del detector. Mediante una cadena electrónica se amplifica la señal eléctrica registrada y luego se procesa en un analizador multicanal.

Para que el sistema de análisis dispersivo en energía tenga la máxima resolución posible, el amplificador principal debe tener tiempo suficiente para procesar el pulso. La calidad de la señal es entonces mantenida a costa de un tiempo conocido como tiempo muerto (dead time), donde el detector permanece inactivo, que aumenta para cuentas altas. En la práctica el tiempo muerto debe ser  $< 10\%$  para una buena performance. Debido a que la cadena electrónica introduce una incertidumbre importante en las energías determinadas, la resolución de estos detectores es alrededor de  $150\text{ eV}$  para energías de  $6\text{ keV}$ .

Actualmente, los equipos nuevos incorporan detectores EDS optimizados para aplicaciones que requieren altas tasas de conteo. Estos detectores, denominados SDD (*silicon drift detector*) se basan en el mismo principio físico que el que mencionamos anteriormente. El SDD consiste en un cilindro de silicio tipo  $n$ , con propiedades diferentes en sus caras frontales: la superficie donde los fotones de rayos  $x$  ingresan al detector es una juntura tipo  $p-n$  homogénea y el lado opuesto consiste de una estructura de anillos circulares concéntricos dopados para formar un semiconductor tipo  $p$  (Fig. 2.8). Aplicando un voltaje negativo en la cara homogénea (donde entra la radiación) y un voltaje negativo en los anillos, creciente del centro hacia afuera del cilindro, se crea un potencial dentro del detector de manera tal que los electrones generados por la absorción de la radiación son conducidos hacia el pequeño ánodo colector localizado en el centro del dispositivo [13]. La ventaja principal de este detector es la pequeña capacitancia del ánodo, prácticamente independiente del área activa del detector. Esto permite un conteo más rápido de los fotones incidentes. Además, este tipo de detector es enfriado por efecto Peltier, por lo que no se necesita usar nitrógeno como los antiguos.



**Figura 2.8:** Diagrama esquemático de un detector SDD.

**Eficiencia del detector**

Se define la eficiencia total,  $\varepsilon'$ , de un detector como

$$\varepsilon' = \frac{n^\circ \text{ de fotones detectados}}{n^\circ \text{ de fotones emitidos}} = \varepsilon \frac{\Delta\Omega}{(4\pi)} \quad (2.2)$$

donde  $\Delta\Omega$  es el ángulo sólido subtendido por el detector y  $\Delta\Omega/(4\pi)$  es conocida como eficiencia geométrica y  $\varepsilon$  es conocida como eficiencia intrínseca, la cual se define como:

$$\varepsilon = \frac{n^\circ \text{ de fotones detectados}}{n^\circ \text{ de fotones que llegan al detector}} \quad (2.3)$$

La eficiencia intrínseca es una función de la energía del fotón. En particular, es considerablemente menor que 1 para energías "grandes", aquella para las cuales los fotones atraviesan la zona activa del detector sin interactuar y para energías "pequeñas" tales que los fotones son atenuados antes de llegar a la zona activa del detector. Antes de la zona activa del detector los fotones deben atravesar: la ventana (Be, Formvar, etc.), el contacto metálico (Au o Al) y la capa muerta (Si), que es una zona del cristal no apta para la detección debida a efectos de superficie.

**2.1.3. Estructuras cristalinas**

La mayoría de los sólidos tienen un orden tridimensional de rango largo significativo y forman una red cristalina regular. La estructura de todos los cristales puede escribirse en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de la misma [14]. El grupo de átomos se denomina base, cuando se repite en el espacio forma la estructura cristalina.

**Redes y vectores traslación**

Una red se define mediante tres vectores fundamentales  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , de forma que la distribución atómica parece la misma en todos los aspectos, tanto cuando se examina desde el punto  $\mathbf{r}$  como cuando se observa desde el punto

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3 \quad (2.4)$$

siendo  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  números enteros. El conjunto de puntos  $\mathbf{r}'$  definido por (2.4) para todos los valores de  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$  definen una red.

Una red es una distribución periódica regular de puntos en el espacio, es una abstracción matemática; la estructura cristalina se forma cuando se une una base de átomos de forma idéntica a todos los puntos de la red.

La red y los vectores de traslación  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  se dice que son primitivos si dos puntos cualesquiera  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$  desde los cuales la distribución atómica tiene el mismo aspecto satisfacen

siempre la expresión (2.4) con una adecuada selección de números enteros  $u_1$ ,  $u_2$  y  $u_3$ . Con esta definición de los vectores de traslación primitivos, no existe ninguna celda de volumen menor que pueda servir como bloque constructor.

Frecuentemente se utiliza a los vectores de traslación primitivos para definir los ejes cristalinicos, aunque pueden utilizarse ejes no primitivos cuando resulte más sencillo o conveniente. Los ejes cristalinicos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  forman las tres aristas adyacentes de un paralelepípedo.

### Base y estructura cristalina

Una base de átomos está unida o ligada a todo punto de la red, siendo todas las bases idénticas en composición, distribución y orientación. El número de átomos en la base puede ser de uno o más. La posición del centro de un átomo  $k$  de la base respecto al punto de la red asociado es

$$\mathbf{r}_k = x_k \mathbf{a}_1 + y_k \mathbf{a}_2 + z_k \mathbf{a}_3 \quad (2.5)$$

Podemos seleccionar el origen, al cual hemos denominado punto asociado de la red, de forma que  $0 \leq x_k, y_k, z_k \leq 1$ .

### Celda unitaria

El paralelepípedo definido por los ejes primitivos  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$  se denomina celda unitaria o primitiva. Una celda unitaria llenará todo el espacio mediante la repetición de operaciones de traslación del cristal adecuadas. Luego cada celda unitaria tendrá su origen en

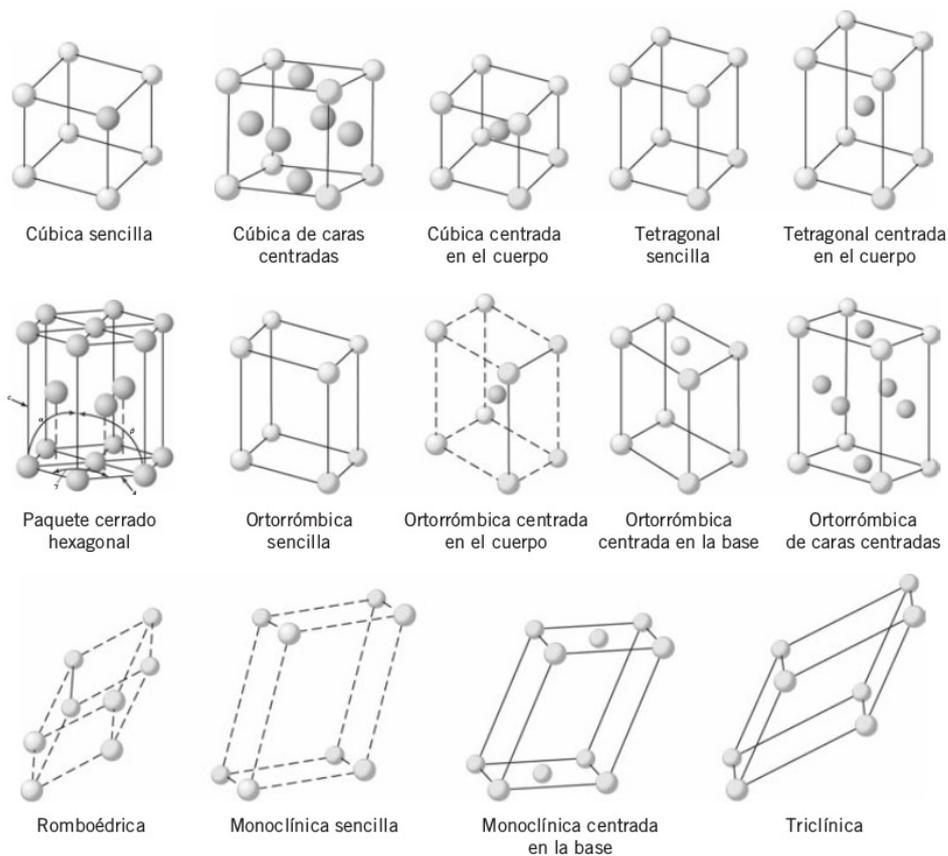
$$\mathbf{r}_g = m\mathbf{a}_1 + n\mathbf{a}_2 + o\mathbf{a}_3 \quad (m, n, o \text{ enteros}) \quad (2.6)$$

La descripción de las estructuras cristalinicas mediante celdas unitarias tiene una ventaja importante. Todas las estructuras posibles se reducen a un pequeño número de geometrías de la celda primitiva [15].

### Tipos fundamentales de redes

Las redes cristalinicas pueden convertirse en ellas mismas no solamente mediante la aplicación de una traslación, sino también mediante varias operaciones puntuales de simetría. Una operación típica de simetría es la rotación alrededor de un eje que pasa por un punto de la red.

Un grupo puntual de red se define como una colección de operaciones de simetrías que aplicadas a un punto de la red dejan a ésta invariante. Además de las rotaciones y traslación tenemos también reflexiones especulares con respecto a un plano que pasa por un punto de la red y la operación inversión.



**Figura 2.9:** *Redes de Bravais.*

Los grupos de simetría puntuales de tres dimensiones dan lugar a los 14 tipos de redes mostrados en la figura 2.9, denominadas redes de Bravais. La red general es la triclínica y existen 13 tipos de redes especiales. Todas ellas se han agrupado por conveniencia en sistemas clasificados de acuerdo con siete tipos de celdas o sistemas: triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal y hexagonal. La división en sistemas se expresa en función de la relación axial que describen las celdas.

### Planos cristalinos

La orientación de un plano cristalino está determinado por tres puntos no colineales del plano. Si cada uno de los puntos pertenece a un eje del cristal puede especificarse el plano dando las posiciones de los puntos en términos de los parámetros de red  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ . Sin embargo, en el análisis estructural es más común especificar la orientación de los planos, por los índices que se determinan con las siguientes reglas:

- Se encuentran las intersecciones del plano sobre los ejes en función de los parámetros de red  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ .

- Se toman los recíprocos de estos números y luego se reducen a tres números enteros que tengan la misma relación o cociente. El resultado, encerrado entre paréntesis ( $hkl$ ) se denomina índices de Miller del plano en cuestión.
- En el caso de que exista una intersección en el infinito, el índice correspondiente es 0.

Los índices ( $hkl$ ) pueden designar un solo plano o un conjunto de planos paralelos. Si un plano corta un eje por la parte negativa del origen, el índice correspondiente es negativo, lo cual se indica colocando un signo menos encima del índice. Los planos equivalentes mediante relaciones de simetría pueden designarse mediante llaves alrededor de los índices.

Los índices  $[uvw]$  denotan una dirección en un cristal y corresponden al conjunto de los números enteros más pequeños que representan la dirección deseada. En cristales cúbicos, la dirección  $[hkl]$  es perpendicular al plano ( $hkl$ ). Cuando un conjunto de planos cristalinos tienen una dirección en común, se denomina a ésta eje de zona.

#### 2.1.4. Difracción de electrones retrodispersados

La difracción de electrones retrodispersados (EBSD, por sus siglas en inglés: *electron backscatter diffraction*) es una técnica complementaria en los microscopios electrónicos de barrido, que, a partir de la detección de patrones de difracción de electrones producidos por los cristales presentes en la muestra, permite caracterizar orientación de granos, estudiar microtextura, correlacionar la orientación punto a punto, identificar y determinar la distribución de fases, entre otras cosas [1].

A pesar de que en un microscopio electrónico de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés: *transmission electron microscope*) se puede extraer la misma información con mejor resolución espacial, éste presenta algunas desventajas [16]. Por ejemplo, los altos requerimientos para la preparación de las muestras y el pequeño tamaño de las mismas hace prácticamente imposible un análisis estadístico de datos en TEM. Otra técnica que permite una caracterización cristalográfica es la difracción de rayos x (XRD, por sus siglas en inglés: *X-ray diffraction*). En este caso la información obtenida proviene de un gran volumen (algunas centésimas de  $mm^3$ ) pero su resolución es mucho menor que la asociada al EBSD. El EBSD presenta características intermedias entre las dos técnicas. Por otra parte, en el último tiempo, se ha vuelto una poderosa herramienta para la caracterización detallada de la microestructura en SEM, ya que su utilización conjunta con espectrómetros EDS o WDS permite correlacionar información cristalográfica y química [1].

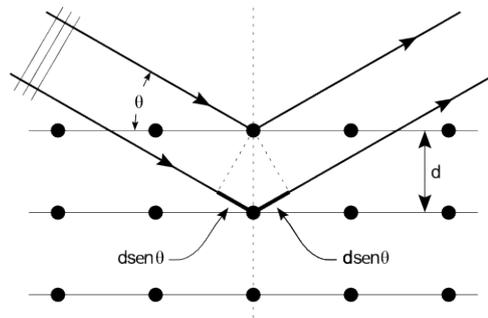
## Teoría de difracción de electrones

### Teoría cinemática y condición de Bragg

En la teoría cinemática de difracción que explicaremos consideramos solo dispersiones elásticas con los planos cristalinos descartando los procesos múltiples e inelásticos. Esto nos llevará a la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.7)$$

donde  $n$  es el orden de reflexión, en la mayoría de los casos igual a 1,  $\lambda$  es la longitud de onda asociada a la radiación incidente,  $\theta$  es el ángulo que forma el haz incidente con la superficie de los planos cristalinos difractantes, cuya distancia entre ellos es  $d_{hkl}$ . La radiación con longitud de onda  $\lambda$  produce un pico de Bragg, o en el caso de EBSD una línea brillante, si la interferencia de las reflexiones con los diferentes planos cristalinos de la misma familia es constructiva, lo cual ocurre si la diferencia de fase es igual a  $2n\pi$  (Fig. 2.10).



**Figura 2.10:** Ley de Bragg.

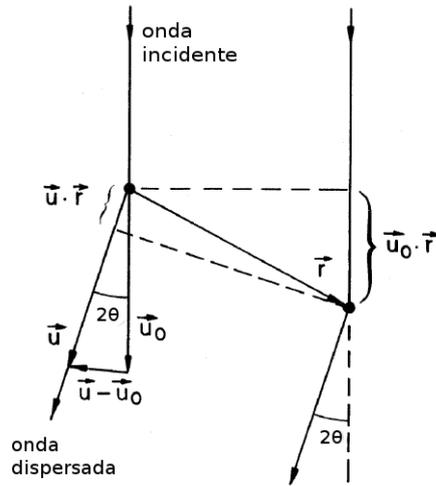
Consideremos un haz de electrones con vector de onda asociado  $\mathbf{k}_0 = \mathbf{u}_0/\lambda$ , donde  $\mathbf{u}_0$  es el vector unidad con la dirección de la onda incidente, que es dispersado elásticamente por cada átomo hacia un ángulo  $\theta$  con una amplitud de dispersión  $f(\theta)$  en una dirección con vector de onda  $\mathbf{k} = \mathbf{u}/\lambda$ , donde  $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{k}| = 1/\lambda$  y  $\mathbf{u}$  es un vector unidad que tiene la dirección de dispersión [11]. Las ondas dispersadas por dos átomos separados por una distancia  $\mathbf{r}$  tienen una diferencia de trayectoria  $\Delta = \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} - \mathbf{u}_0 \cdot \mathbf{r}$  (Fig. 2.11) resultando con una diferencia de fase  $\phi$  igual a:

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta = \frac{2\pi}{\lambda} (\mathbf{u} - \mathbf{u}_0) \cdot \mathbf{r} = 2\pi(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r} \quad (2.8)$$

La superposición de las ondas dispersadas por todos los átomos de la red en una dirección  $\mathbf{k}$  da una amplitud de onda

$$\psi = \psi_0 \sum_{m=1}^{N_1} \sum_{n=1}^{N_2} \sum_{o=1}^{N_3} \sum_{k=1}^p f_k(\theta) \exp[2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot (\mathbf{r}_g + \mathbf{r}_k)] \quad (2.9)$$

donde se asume que el cristal forma un paralelepípedo con  $N = N_1 N_2 N_3$  celdas unidad y  $f_k(\theta)$



**Figura 2.11:** Dispersión de una onda incidente plana con vector de onda  $\mathbf{k}_0 = \mathbf{u}_0/\lambda$  por dos átomos separados por una distancia  $r$ , hacia un ángulo  $\theta$ .

denota la amplitud de dispersión elástica del  $k$ th átomo de la celda unidad en la posición  $\mathbf{r}_g + \mathbf{r}_k$ . De ahora en adelante, tomaremos la amplitud  $\psi_0$  de la onda incidente igual a uno. La ecuación (2.9) puede ser separada en los factores

$$\psi = \underbrace{\sum_{k=1}^p f_k(\theta) \exp[2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_k]}_F \times \underbrace{\sum_{m=1}^{N_1} \sum_{n=1}^{N_2} \sum_{o=1}^{N_3} \exp[2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_g]}_G \quad (2.10)$$

donde  $F$  y  $G$  denotan el factor de estructura y de forma, respectivamente. Las ondas pueden interferir constructivamente solo si los argumentos en los términos de las exponenciales son todos múltiplos enteros de  $2\pi$ . Para los argumentos de las exponenciales intervinientes en el factor  $G$ , reemplazando  $\mathbf{r}_g$  por la expresión (2.6), se obtienen las ecuaciones de Laue:

$$(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{a}_i = h_i \quad (h_i \text{ son enteros, } i = 1, 2, 3) \quad (2.11)$$

Solo las combinaciones de  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}_0$  para las cuales se satisface el sistema de ecuaciones de Laue resultan en amplitudes de dispersión correspondientes a interferencia constructiva. La solución es tal que  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  es igual a un vector  $\mathbf{g}$  de la forma:

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \quad (2.12)$$

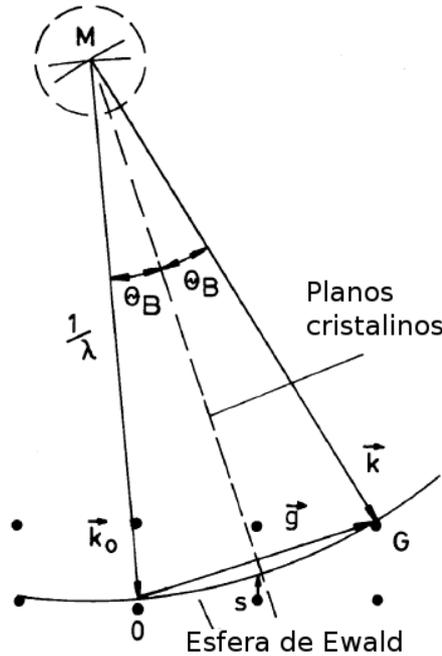
donde los vectores  $\mathbf{a}_1^*$ ,  $\mathbf{a}_2^*$  y  $\mathbf{a}_3^*$  se conocen como vectores de la red recíproca y se calculan de la siguiente manera:

$$\mathbf{a}_1^* = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{V_e}; \quad \mathbf{a}_2^* = \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{V_e}; \quad \mathbf{a}_3^* = \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{V_e} \quad (2.13)$$

donde  $V_e = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$  es el volumen de la celda unitaria. Los vectores  $\mathbf{a}_i^*$  de la red recíproca cumplen la relación

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = j \\ 0 & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (2.14)$$

Cada vector  $\mathbf{g}$  de la red recíproca es perpendicular al conjunto de planos paralelos, equidistantes con índices de Miller ( $hkl$ ) cuya distancia interplanar es  $d_{hkl} = 1/|\mathbf{g}|$ .



**Figura 2.12:** Construcción de Ewald, donde la esfera de Ewald tiene radio igual a  $|\mathbf{k}|$  y muestra que las condiciones de Laue y Bragg implican los mismos criterios para difracción.

La ecuación (2.12) es equivalente a la ley de Bragg en notación vectorial. En la construcción de Ewald (Fig. 2.12) el vector de onda  $\mathbf{k}_0$  de la onda incidente termina en el origen O de la red recíproca y comienza en el punto de excitación M ( $\overline{MO} = |\mathbf{k}_0| = 1/\lambda$ ). La condición de Bragg (2.12) es satisfecha cuando la esfera de Ewald de radio  $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$  con el punto de excitación M como centro pasa a través de un punto de la red recíproca  $\mathbf{g}$ . Esto expresa el fenómeno de reflexión de Bragg. Los vectores  $\mathbf{k}_0$  y  $\mathbf{k}$  están inclinados a ángulos iguales (ángulos de Bragg)  $\theta$  respecto a los planos cristalinos y  $\mathbf{k}_0$ ,  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{g}$  son coplanares. Con  $|\mathbf{g}| = 1/d_{hkl}$  y  $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$ , aplicando un geometría básicas al triángulo  $MOG$  en la figura 2.12 obtenemos la ley de Bragg de la ecuación (2.7).

No todos los planos cristalinos con índices de Miller  $hkl$  contribuyen a la difracción. Si consideramos el término F en la ecuación (2.10) y reemplazando  $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g}$  obtenemos:

$$F = \sum_{k=1}^p f_k(\theta) \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{r}_k) \quad (2.15)$$

la cual depende de la estructura de la celda unitaria y puede ser nula para ciertos valores de  $hkl$ . Estas reglas de extinción y dependencia de la magnitud de  $F$  con  $hkl$  permiten distinguir diferentes cristales con celdas unitarias con la misma forma externa y distinto arreglo atómico interno.

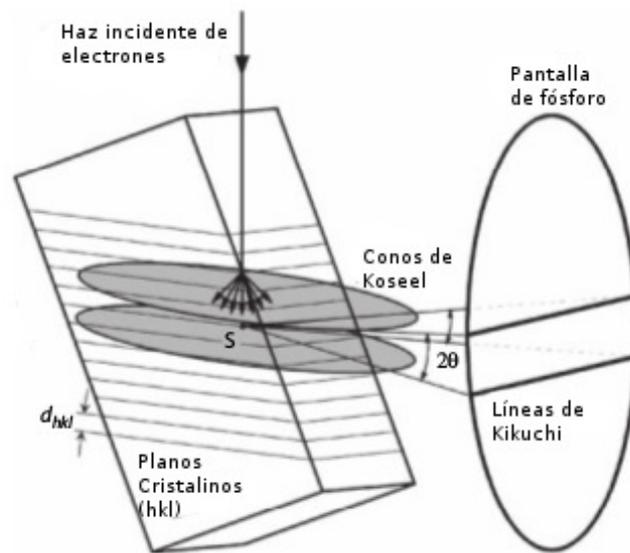
### ***Formación de los Patrones de Kikuchi***

La formación de las líneas de Kikuchi pueden ser explicadas en términos de un modelo simplificado considerando solo los aspectos geométricos. Si bien este modelo no es útil para predecir la intensidad de las bandas (para lo cual debe recurrirse a modelos basados en la teoría dinámica de la difracción), nos ayudará a entender los principios para determinar la orientación cristalina [17].

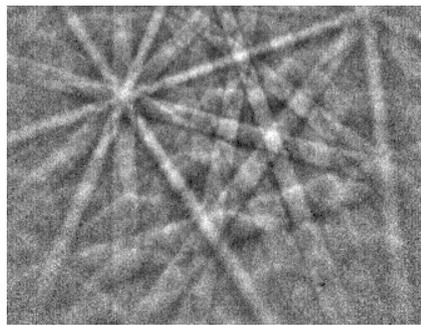
Como ya vimos anteriormente, cuando el haz de electrones incide sobre la muestra en el SEM se generan varias señales, entre ellas la de electrones retrodispersados. Los electrones retrodispersados son generados en todas las direcciones conservando en la mayoría de los casos la energía del haz [18]. De esta manera se genera una fuente puntual de electrones dentro de la muestra y, los electrones que salen de la misma y son dispersados por los planos cristalinos son los responsables de la señal por difracción. Típicamente se coloca la muestra con una inclinación de  $60\text{-}70^\circ$  (ángulo entre la normal a la superficie de la muestra y el haz incidente) de modo que muchos más electrones difracten y escapen hacia el detector.

Como dijimos anteriormente, los electrones llegan a los planos cristalinos desde todas las direcciones. Esto significa que existen electrones llegando con ángulo de Bragg ( $\theta_B$ ) para cada conjunto de planos cristalinos. Dado que la difracción ocurre en todas las direcciones (particularmente, por encima y por debajo de los planos de difracción), los electrones difractados por una familia de planos forman dos conos (conos de Kossel) que se extienden sobre la normal del plano atómico difractante con una semipartura de  $90^\circ - \theta_B$  (Fig. 2.13).

Sustituyendo los valores típicos de la longitud de onda para un haz de electrones y la distancia interplanar en la ley de Bragg (2.7), encontramos que el ángulo de Bragg ( $\theta_B$ ) es aproximadamente de  $0.5^\circ$ . Consecuentemente el ángulo de apertura del cono de difracción es cercano a  $90^\circ$ , es decir, los conos son casi planos [17]. Si algún medio de grabación es posicionado interceptando los conos de difracción, el resultado es un par de secciones cónicas paralelas para cada familia de planos, las cuales generalmente parecen rectas. Éstas son las líneas de Kikuchi, y se puede ver que su espaciamiento es equivalente a una distancia angular de  $2\theta_B$ , la cual es proporcional a la distancia interplanar. En consecuencia, el patrón de Kikuchi total consiste de pares de líneas paralelas, donde cada par, o banda, posee un ancho correspondiente a una familia de planos cristalinos distinta (Fig. 2.14).



**Figura 2.13:** Origen de las líneas de Kikuchi en EBSD.



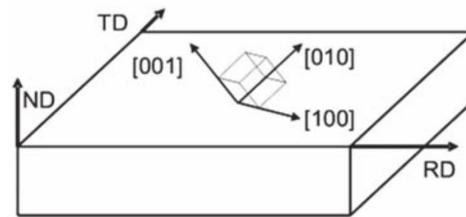
**Figura 2.14:** Patrón de Kikuchi obtenido a 20 keV para la fase austenítica de un acero medido en este trabajo.

## Aspectos experimentales

### *Orientación Cristalográfica*

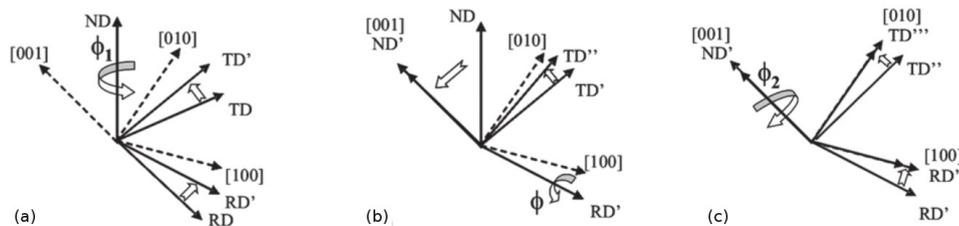
La mayoría de los materiales sólidos son policristalinos, es decir, están formados por cristales con diferentes orientaciones (granos). La orientación de cada grano de la muestra policristalina puede ser descrita mediante una rotación, la cual transforma el sistema de coordenadas fijo de la muestra macroscópica en el sistema de coordenadas asociado al cristal [19]. Usualmente, el sistema de coordenadas de la muestra está definido por las direcciones ortogonales de rolling (RD), transversal (TD) y normal (ND), mientras que el sistema de coordenadas del cristal está definido por las direcciones [100], [010] y [001] (Fig.2.15).

La orientación relativa del cristal al marco de referencia de la muestra puede ser representado por tres rotaciones, también llamadas ángulos de Euler ( $\phi_1$ ,  $\phi$ ,  $\phi_2$ ). Existen muchas convenciones para la representación de estas rotaciones, siendo la más utilizada la convención



**Figura 2.15:** Representación esquemática de los ejes de coordenadas de la muestra y del cristal.

de Bunge [19]. Los tres ángulos de rotación usando esta convención (denominados ángulos de Bunge-Euler) se definen por rotaciones en orden y ejes específicos que llevan los ejes de la muestra a los ejes del cristal. El primer ángulo,  $\phi_1$ , indica una rotación en sentido antihorario alrededor del eje ND,  $\phi$  es el ángulo de rotación en sentido antihorario sobre el nuevo eje RD', y  $\phi_2$  es la rotación final en sentido antihorario alrededor el nuevo eje ND' (Fig.2.16).

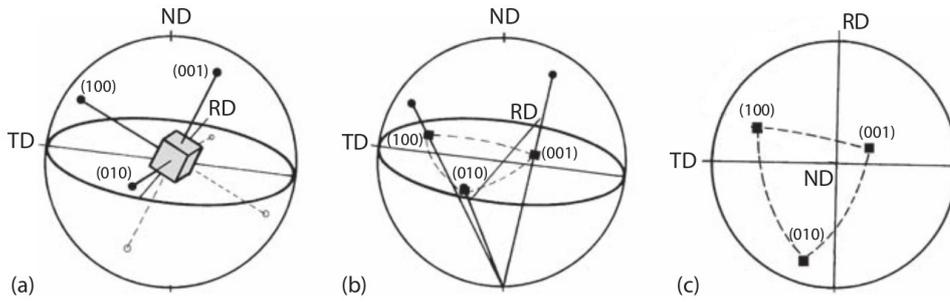


**Figura 2.16:** Representación esquemática de la convención Bunge-Euler.

Los ángulos de Euler son la manera tradicional de representar una orientación arbitraria. Sin embargo, existen otras maneras de representar las orientaciones cristalográficas, una de ellas es utilizando una figura de polos. Una figura de polos es una proyección estereográfica de una dirección dada por un vector en el cristal (una dirección cristalográfica o la normal a un plano cristalino), la cual se denomina polo. La construcción de una figura de polos se muestra en la figura 2.17 [17]. Primero se extiende la dirección hasta alcanzar un punto sobre la esfera unitaria, esto es, una esfera teórica de radio 1 que reside alrededor del cristal (Fig. 2.17.a). Luego se realiza la proyección estereográfica de estos puntos sobre el plano ecuatorial (Fig. 2.17.b). Esto se hace trazando una línea entre el punto en la esfera unitaria y el polo sur de la misma esfera. La intersección de esta línea con el plano ecuatorial forma la proyección estereográfica de este polo. La figura 2.17.c muestra la figura de polos de la familia  $\{100\}$  para una estructura cúbica en una cierta orientación.

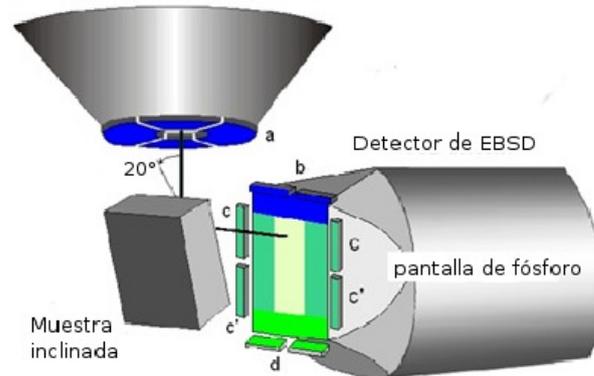
### **Set up experimental**

Anteriormente explicamos formalmente como se produce la difracción de electrones. Para la medición de los patrones de Kikuchi la muestra se coloca de modo que el haz forme un



**Figura 2.17:** Representación de los polos  $\{100\}$  de un cristal cúbico en la proyección estereográfica. (a) Cristal en la esfera unidad; (b) proyección de los polos  $\{100\}$  sobre el plano ecuatorial; (c) figura de polos de  $\{100\}$ .

ángulo de  $70^\circ$  con la dirección normal a la superficie de la muestra, lo cual permite que más electrones sean dispersados (Fig. 2.18) [1]. Mientras el haz va barriendo la muestra, los patrones de difracción de cada punto son proyectados sobre una pantalla de fósforo ubicada enfrente de una cámara CCD. El fósforo que se encuentra en la pantalla interactúa con los electrones difractados emitiendo luz adecuada para la cámara CCD.



**Figura 2.18:** Diagrama esquemático del set up para EBSD. Con letras se indican los detectores de electrones retrodispersados: 'a' es el detector convencional y, 'b' 'c' y 'd' son detectores complementarios al EBSD, conocidos como FSD (por sus siglas en inglés: forescatter detector).

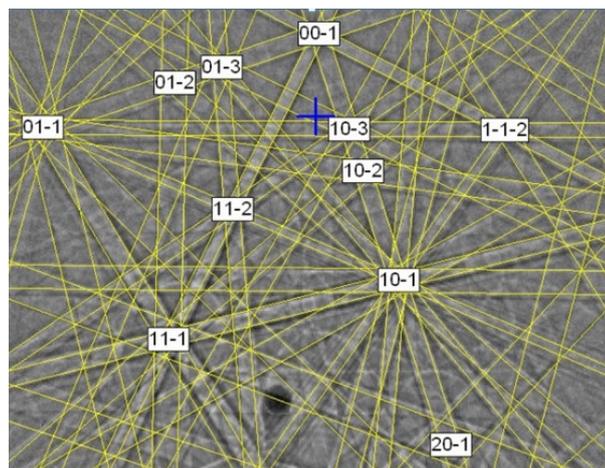
Las bandas en el patrón representan los planos difractantes presentes en el volumen del cristal. Por lo tanto, el arreglo cristalino de las bandas depende de la posición de la red cristalina difractante. Además, la simetría de la red está reflejada en el patrón, mientras que el ancho y la intensidad de las bandas están relacionados con el espaciamiento de los planos cristalinos y los ángulos entre las bandas están relacionados con los ángulos entre los planos cristalinos [1]. Al finalizar el barrido, se tendrá información de la fase y orientación cristalina correspondiente a cada punto.

### ***Determinación de la orientación***

La esencia de la técnica de EBSD es la indexación de los patrones de difracción (reconocimiento de las bandas del patrón). Si la muestra produce buenos patrones de difracción la determinación de la orientación es un proceso de tres pasos: primero la detección de las bandas de Kikuchi, segundo la identificación de las mismas e indexación del patrón y por último la determinación de la orientación.

En el primer paso, es realizado por medio de la transformada de Hough, que convierte las líneas de Kikuchi de la imagen en puntos particulares en el espacio de Hough [20]. Debido a que la localización de puntos, en vez de líneas, puede ser determinada con mayor precisión, el problema de encontrar bandas en el patrón de difracción se reduce a encontrar máximos de intensidad en el espacio de Hough. Para cada patrón de EBSD almacenado se realiza la transformada de Hough y las bandas son detectadas automáticamente.

En el segundo paso, la identificación de las bandas de Kikuchi está relacionada con la correcta asociación de planos cristalinos particulares a dichas bandas. El ancho de la banda detectada es una función de espaciamiento entre los planos y es comparado con una lista teórica de los planos cristalinos difractantes. Adicionalmente, los ángulos entre las bandas también son determinados y comparados con los valores teóricos. Los ángulos interplanares entre la intersección de 3 bandas son calculados y comparados con la base de datos. Una vez que los planos están correcta y consistentemente identificados, los ejes de zona son indexados a partir del producto cruz de los planos indexados (Fig. 2.19). Por último, en el tercer paso, se calculan los ángulos de Bunge-Euler, que caracterizan la orientación.



**Figura 2.19:** Patrón de Kikuchi con los planos cristalinos y ejes de zonas indexados

### ***Identificación de fases***

La técnica de EBSD en conjunto con imágenes de SEM es usada para la identificación de las fases presentes en la muestra. Es importante diferenciar entre verificación de fase e identifi-

cación de fase. En la verificación de fase, previamente a realizar la medición, se tiene una gran certeza de las fases presentes en el material, por lo que son preseleccionadas en la base de datos y los patrones obtenidos se comparan solamente con los patrones teóricos de estas fases. Por otro lado, en la identificación de fase hay un alto grado de incertidumbre de las fases presentes. En este caso, comparar los patrones con todas la base de datos no resulta conveniente. Lo que se hace en estos casos es usar los patrones de EBSD para obtener la estructura cristalina y los parámetros de red del cristal (fase), luego, en adición, se usan los datos de los elementos químicos y su proporción obtenidos mediante EDS o WDS para así poder reducir los candidatos en la base de datos.

### **Resolución**

En general se consideran dos tipos de resoluciones, la espacial y la angular, las cuales están limitadas por el volumen difractante mínimo (volumen de la muestra que interactúa con el haz de electrones) y la capacidad de deconvolucionar patrones de EBSD solapados. La resolución espacial está influenciada y puede variar según las condiciones de microscopio y la muestra. Estas condiciones incluyen la distancia de trabajo, la inclinación a la que se coloca la muestra, la intensidad de corriente, el voltaje de aceleración y el diámetro del haz, así como también el coeficiente de electrones retrodispersados, que, como se mostró en la sección 2.1.1, varía según el número atómico de los elementos presentes en el material.

### **Preparación de las muestras**

Debido a que los patrones EBSD se recogen de la región de difracción que se encuentra dentro de los 50 nm superiores del material, la superficie debe estar libre de contaminación y deformación residual [1]. Si estas condiciones no son satisfechas se dificulta la obtención de patrones de Kikuchi y su posterior indexación.

En general, la técnica convencional de preparación de muestras metalográficas de esmerilado y pulido mecánico pueden producir patrones de Kikuchi de baja calidad. Para obtener patrones de alta calidad es necesario aplicar técnicas adicionales tales como: pulido vibratorio usando solución de sílica coloidal de 0.02 – 0.06  $\mu m$ , electropulido, ataque químico o ataque iónico.

## **2.2. Aceros Inoxidables**

Los aceros inoxidable son aleaciones a base de hierro, cromo y otros elementos, principalmente níquel, carbono, molibdeno, manganeso, silicio y titanio, entre otros, que les confiere una resistencia particular a algunos tipos de corrosión en determinadas aplicaciones industriales [6]. Naturalmente, la presencia de cada elemento en proporciones específicas produce variaciones distintas de las características intrínsecas de los diversos tipos. Según la norma EN 10088 se

define a los aceros inoxidable como aquellas aleaciones férricas que contienen cromo en una proporción mínima del 10.5 %.

Esta característica de buena resistencia a la corrosión se debe a la propiedad de estas aleaciones de pasivarse en un ambiente oxidante. La formación de una película superficial de óxido de cromo sirve para la protección del acero inoxidable. Dicha película pasiva se vuelve a reconstruir cuando se la daña si el ambiente es suficientemente oxidante manteniendo una protección permanente del acero.

Como dijimos anteriormente, los aceros inoxidable son aleaciones complejas en las que entran en juego múltiples elementos. Los principales elementos después del hierro son el cromo, el carbono y el níquel. El porcentaje de dichos elementos cambia la proporción de las fases presentes, lo cual da lugar a aceros inoxidable austeníticos, ferríticos, martensíticos y dúplex.

### 2.2.1. Aceros austeníticos

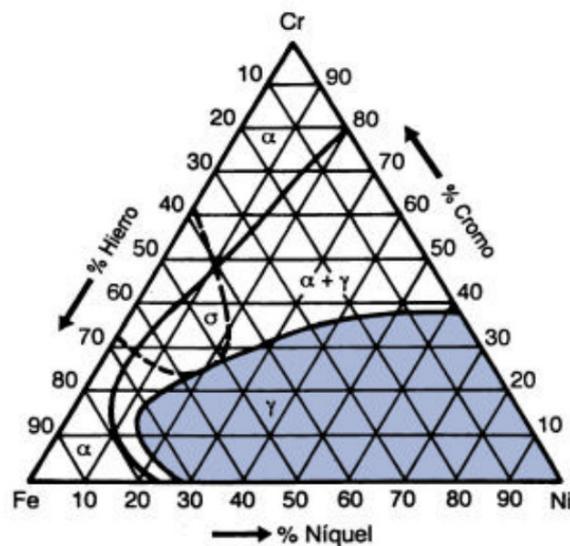
Dentro de la familia de los aceros inoxidable, los que presentan microestructura austenítica son los más corrientes en el mercado por su amplia variedad de propiedades. En general, se trata de materiales con una extraordinaria resistencia a la corrosión, alta resistencia mecánica a temperaturas tanto criogénicas como elevadas, excelente ductibilidad, buenas propiedades de soldabilidad, mecanizados, corte, doblado y plegado, endurecen por deformación en frío pero no por tratamiento térmico, son amagnéticos y reciclables [21].

Los aceros inoxidable austeníticos contienen como elementos de aleación principales *Cr* (16 – 26 % en masa) y *Ni* (6 – 22 % en masa), elementos que ejercen un importante efecto sinérgico en estos materiales ya que el cromo aporta inoxidable y el níquel favorece su microestructura austenítica. Además, se puede incluir menores porcentajes de otros aleantes para modificar las propiedades. Por ejemplo, al agregar niobio y tantalio o molibdeno y disminuyendo el carbono se mejora la resistencia a la corrosión intergranular. El aumento del contenido de carbono sirve para mejorar las características mecánicas pero, como dijimos anteriormente perjudica la resistencia a la corrosión. Por otra parte, el azufre favorece la maquinabilidad pero disminuye la resistencia a la corrosión como consecuencia de la formación de sulfuros. La adición de silicio incrementa la resistencia a la oxidación [6].

#### Relaciones de fase en el sistema Fe-Cr-Ni

El sistema ternario, *Fe-Cr-Ni*, junto con sistemas binarios y otros diagramas permite identificar las regiones de existencia de las dos fases primarias, austenita ( $\gamma$ ) y ferrita ( $\alpha$ ), las cuales distinguen las tres principales familias del acero: austeníticos, ferríticos y austenoferríticos (o dúplex) [6].

El cromo, además de aportar propiedades de inoxidable restringe el campo de la fase austenítica y estabiliza la ferrítica, de forma que, si la concentración de  $Cr$  es superior al 12% y en ausencia de otros aleantes, se obtiene un acero monofásico ferrítico (por esto se dice que el  $Cr$  es un elemento alfégeno). Por el contrario, el níquel es un aleante de carácter gammágeno, es decir aumenta el dominio de existencia de la fase austenítica, convirtiéndola prácticamente en estable. En consecuencia, la adición de ciertos porcentajes de  $Ni$  permite un mayor contenido de  $Cr$  en el acero, al contrarrestar el efecto alfégeno de este elemento, y hace posibles que las aleaciones de  $Fe-Cr-Ni$ , en presencia de otros aleantes gammágenos como  $C$ ,  $N$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ , presenten una estructura austenítica incluso a temperatura ambiente [22].



**Figura 2.20:** Sección a temperatura ambiente del diagrama ternario  $Fe-Cr-Ni$

Por tanto, puesto que la microestructura de estos materiales se encuentra especialmente influenciada por los elementos aleantes que contienen, su composición es equilibrada con el fin de que a la temperatura ordinaria, bien sea en estado estable o metaestable, no se altere la microestructura de grano de austenita y los porcentajes de ferrita delta se mantengan dentro de unos niveles tales que permitan procesos de fabricación óptimos. La figura 2.20 representa una sección a temperatura ambiente del diagrama ternario de una aleación  $Fe-Cr-Ni$  en la que se pueden determinar los porcentajes de hierro, cromo y níquel necesarios para que el acero inoxidable posea una microestructura austenítica.

### Fases intermedias en aceros austeníticos

Como mencionamos anteriormente, la fase principal en aceros austeníticos es la austenita. Esta fase presenta una estructura cúbica centrada en las caras (fcc, por sus siglas en inglés *face centred cubic*) con parámetro de red  $a = 3.43 \text{ \AA}$ . Además, hemos visto que, dependiendo de la

temperatura y composición, puede existir una pequeña proporción de fase ferrita, la cual posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc, por sus siglas en inglés *body centred cubic*) con parámetro de red igual a 2.93 Å. Además, elementos de aleación como el molibdeno, nitrógeno, carbono y en el caso de aceros estabilizados, el titanio y el niobio, son los responsables de la aparición de fases secundarias, las cuales en algunos casos son perjudiciales para las propiedades del acero. Es necesario comprender el mecanismo de ocurrencia de dichas fases para prever las condiciones óptimas de uso de dichos aceros.

Las fases intermedias de una aleación son aquellas con composiciones químicas intermedias entre dos o más elementos y generalmente tienen estructuras cristalinas diferentes a la de ésta. Entre los principales precipitados que pueden presentarse durante el enfriamiento o calentamiento, para una temperatura y tiempo determinado, ya sea en condiciones de servicio a alta temperatura o en la fabricación (soldadura), se encuentran los carburos, nitruros y fases intermetálicas [23].

### ***Precipitados MX***

La formación de precipitados o carbonitruros *MX*, en aceros austeníticos ocurre cuando se agregan a la aleación fuertes formadores de carburos y nitruros (*Ti, Nb, V, Zr, Ta, etc.*). Estas adiciones se realizan con los propósitos de estabilizar la aleación para contrarrestar la corrosión intergranular y proveer una buena resistencia a la termofluencia [23].

Los carbonitruros *MX* tienen una estructura cúbica centrada en las caras con parámetros de red variables según los elementos que los compongan. Los principales precipitados son: *TiC, VC, NbC, NbN*. Éstos usualmente forman dislocaciones en la matriz, precipitando en los límites de grano [24].

### ***Carburo $M_{23}C_6$***

El término  $M_{23}C_6$  es la notación más general para  $Cr_{23}C_6$ , muchas veces se puede encontrar *Fe, Mo* y *Ni* sustituyendo al *Cr* mientras que *B* y *N* pueden sustituir al *C*. La estructura de estos precipitados es fcc con parámetro de red tres veces más grandes que el de la austenita [24]. Los sitios más favorables para la precipitación de  $M_{23}C_6$  son los bordes de grano, seguido de bordes incoherentes y coherentes de maclas y finalmente en dislocaciones de granos.

En general este carburo normalmente no es deseable, ya que su presencia está asociada con la corrosión intergranular y la disminución de la ductibilidad. Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de  $M_{23}C_6$  sobre los bordes de grano pueden dificultar el deslizamiento de los mismos mejorando la termofluencia [24].

### ***Carburos $M_6C$***

Este precipitado, conocido como carburo  $\eta$ , presenta una estructura diamante fcc y suelen aparecer como una fase menor que precipita después de largos periodos de permanencia a elevadas temperaturas. Su aparición está relacionada a constituyentes como molibdeno y niobio.

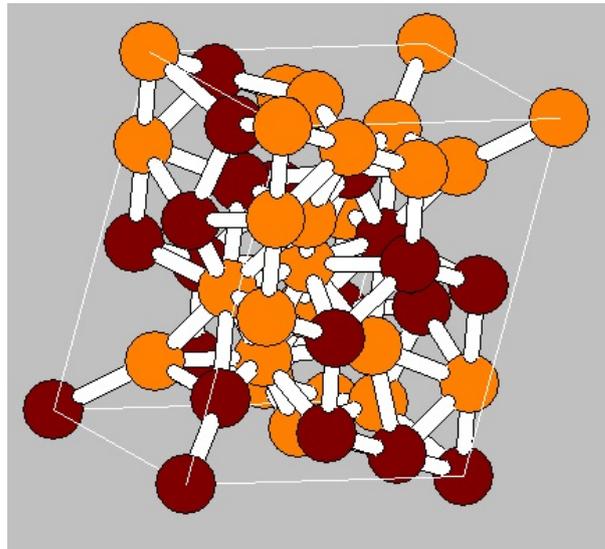
### Sulfuros

Kaneko *et al.* [25] determinaron la siguiente secuencia de estabilidad termodinámica para la formación de sulfuros con los siguientes elementos en aceros:  $Zr > Ti > Mn > Nb > V > Cr > Al > Mo > W > Fe > Ni > Co > Si$ . La alta frecuencia en la cual sulfuros de titanio han sido encontrados e identificados en aceros austeníticos estabilizados con *Ti* confirma esta afinidad [24]. Kim *et al.* [26] estudiaron la precipitación de sulfuros de manganeso, encontrando que la mayor parte de *MnS* estaba acompañada de inclusiones de silicatos y en menor proporción *MnS* aislados.

### Fase Sigma ( $\sigma$ )

La fase  $\sigma$  es una fase intermetálica de tipo *FeCr* que aparece en varios sistemas binarios, ternarios y cuaternarios tales como *Fe-Cr*, *Fe-Mo*, *Fe-Mn*, *Fe-Cr-Ni*, *Fe-Cr-Mo* y *Fe-Cr-Ni-Mo*. Esta fase es una de las principales razones de deterioro de las propiedades de los aceros inoxidables, por ejemplo: propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y soldabilidad [27].

La fase  $\sigma$  posee una estructura tetragonal con parámetros de red  $a = 8.80 \text{ \AA}$  y  $c = 4.54 \text{ \AA}$  [23]. Su celda unitaria posee 30 átomos. En la figura 2.21 se muestra la celda unitaria correspondiente a esta fase.



**Figura 2.21:** Celda unitaria de la fase sigma. Los átomos anaranjados representan átomos de *Cr* y los marrones a los átomos de *Fe*. Sin embargo, cada sitio tiene la misma probabilidad de ser ocupado por un átomo *Cr* o *Fe*.

Una profunda revisión de la precipitación de la fase sigma en los aceros austeníticos realizada por Barcik [28], concluyó que la fase precipita primero en las conjunciones triples y luego en la superficie de los granos. Después de largos periodos de permanencia a alta temperatura (10000 – 15000 *h* a 873 *K*) forma inclusiones intragranulares. El mecanismo de nucleación es una controversia, relacionado principalmente al rol de la  $\delta$ -ferrita y el  $M_{23}C_6$ ; pero existen

también estudios en que se presenta independientemente [29]. Se encuentra también en la mayoría de los aceros austeníticos 304, 361, 321 (estabilizado con *Ti*) y 347 (estabilizado con *Nb*), formándose después de diferentes tiempos y temperaturas de tratamiento [23].

En los aceros estabilizados, es decir, aquellos que poseen otros aleantes además de los principales, su formación es mucho más rápida. Minami *et al.* [30] reportaron la precipitación de fase sigma después de 1000 h a 700 °C en los tipos 321 y 347. La cinética de precipitación es ligeramente mayor en el tipo 347 que un 321. Esta diferencia cinética de precipitación podría estar relacionada a la inestabilidad del carburo de titanio *TiC* con respecto al  $M_{23}C_6$ . La precipitación de  $M_{23}C_6$  disminuye el contenido de carbono y de cromo en el resto de la matriz. Esto se correlaciona con el hecho que la fase sigma se forma cuando el contenido de carbono cae debajo de un valor crítico, cuando el contenido de cromo equivalente es mayor que el 18% [23]. El cromo equivalente es calculado por la fórmula:

$$Cr_{eq} = [Cr] + 2.0[Si] + 1.5[Mo] + 5.5[Al] + 1.75[Nb] + 1.5[Ti] + 0.75[W] \text{ (wt - \%)} \quad (2.16)$$

La región frágil de la fase  $\sigma$  se forma en el rango de temperaturas 650-900 °C durante el proceso de soldadura en aceros austeníticos. Por lo tanto, los parámetros de soldadura y la velocidad de enfriamiento deben ser controladas para prevenir la precipitación y el crecimiento de granos de la fase  $\sigma$  ya que ésta deteriora la tenacidad y la elongación [27].

Konosu *et al.* [31] observaron que el agrietamiento en caliente (hot cracking) en tres tipos de aceros inoxidable se extiende a lo largo de las interfases  $\gamma/\sigma$ . Las interfases  $\gamma/\sigma$  son las posiciones iniciales de fracturas de baja elongación.

La precipitación de la fase  $\sigma$  reduce la resistencia a la corrosión intergranular, corrosión por picaduras y corrosión por hendiduras. Reis *et al.* [32] reportaron que la corrosión por picaduras guarda una importante relación con el contenido de *Cr*. Por lo que este tipo de corrosión siempre sucede en los puntos de bajo contenido de *Cr*. Generalmente, los bordes austeníticos son los sitios preferenciales para la corrosión por picaduras ya que la austenita tiene bajo contenido en *Cr*. Sin embargo, las zonas empobrecidas de *Cr* desaparecen gradualmente a medida que el *Cr* se difunde, lo cual sucede por la austenita y no por la ferrita. La fase  $\sigma$  suele formarse en las interfases  $\delta/\gamma$  y causa la aparición de una zona empobrecida en *Cr*, favoreciendo el proceso de corrosión mencionado anteriormente [33].

### Óxidos

La presencia de óxidos y silicatos es muy común en aceros inoxidable. Se forman producto de la reacción del silicio y el manganeso con el oxígeno disuelto en el proceso de fundido. En el estado sólido, crecen por difusión del oxígeno a los sitios de inclusión. Estos óxidos son frecuentemente sitios de nucleación para los sulfuros de manganeso [34].



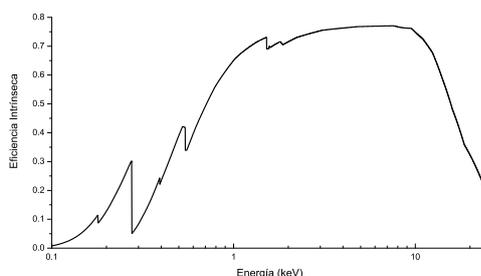
# Capítulo 3

## Equipamiento y Métodos Utilizados

### 3.1. Equipamiento

Las mediciones involucradas en este trabajo fueron realizadas en el microscopio electrónico de barrido *FE-SEM Carl Zeiss* modelo *Sigma* del Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX) de la Universidad Nacional de Córdoba. El microscopio posee un cañón tipo Schottky, además cuenta con un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) marca *Oxford* con una resolución nominal de  $127\text{ eV}$  para la línea  $Mn - K_{\alpha}$  ( $5.893\text{ keV}$ ). También cuenta con un detector de electrones retrodispersados marca *Oxford* modelo *NordlysNano* equipado con una cámara CCD con resolución de  $1344 \times 1024$  píxeles; con una pantalla frontal de fósforo de  $40\text{ mm} \times 35\text{ mm}$  de área.

El detector dispersivo en energías es un SDD con ventana ultradelgada de polímero y contacto óhmico de aluminio. El área frontal del cristal es de  $80\text{ mm}^2$ . La ventana ultradelgada es marca *Moxtex AP3.3* con una grilla de silicio de  $380\text{ }\mu\text{m}$  de espesor y  $77\%$  de área abierta. La ventana misma tiene  $300\text{ nm}$  de espesor nominal y consta de un polímero de  $1.4\text{ g/cm}^3$  de densidad y con concentraciones másicas de  $69\%$  C,  $3\%$  H,  $21\%$  O y  $7\%$  N; también posee un capa de  $20\text{ nm}$  de espesor de hidruro de boro de densidad igual a  $2.0\text{ g/cm}^3$ . La eficiencia intrínseca estimada para este detector se muestra en la figura 3.1.



**Figura 3.1:** Eficiencia intrínseca del detector SDD utilizado en este trabajo.

Para la adquisición de datos de EBSD y EDS se utilizó el programa *AZtec* de la marca *Oxford*. Una vez elegidos los parámetros del haz (energía y distancia de trabajo), tamaño de la imagen y la magnificación deseada, la medición de EBSD se realiza mediante los siguientes pasos: primero se toman imágenes con los detectores FSD (detectores de electrones retrodispersados complementarios al EBSD, Fig. 2.18) que proveen información de orientación y contraste de fase; luego se configura la cámara CCD (tiempo de exposición, ganancia del detector, binning, etc.) para optimizar la medición, posteriormente se optimiza la búsqueda e indexación de fases (número de bandas a detectar, resolución de la transformada de Hough, entre otras). Finalmente se eligen las condiciones de barrido: área de escaneo y tamaño del paso y condiciones de almacenamiento de datos (almacenamiento de todos los patrones, o de puntos no indexados).

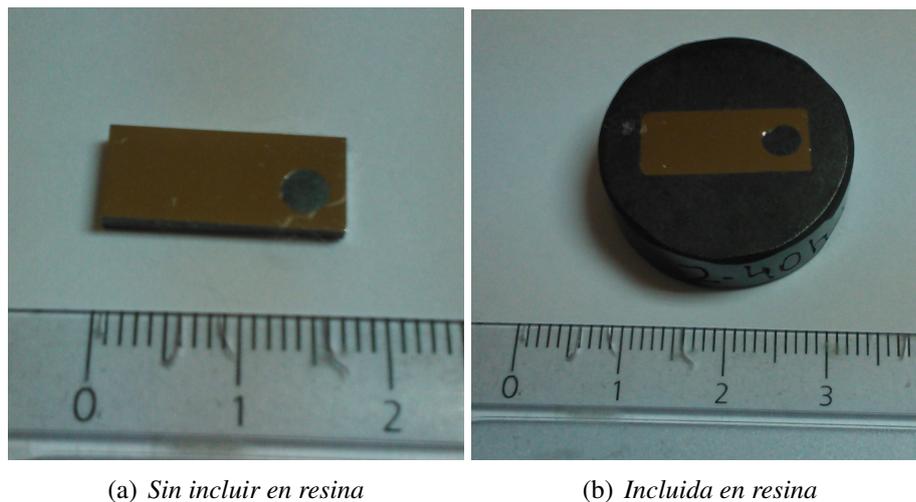
Para obtener los mapas de EBSD en este trabajo se ajustaron los siguiente parámetros:

- Tensión de aceleración: 20 *kV*.
- Apertura: 120  $\mu m$ .
- Corriente: 4.4 *nA*.
- Distancia de trabajo: 8.5 *mm*.
- Inclinação de la muestra: 70° (ángulo entre la normal a la superficie de la muestra y el haz de electrones incidentes).
- Binning de la cámara CCD: 4x4 (esto quiere decir que cada patrón de Kikuchi adquirido en cada paso de barrido tiene una resolución de  $336 \times 256$  píxeles).

Para las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, al igual que para las imágenes de rayos x, los parámetros se seleccionaron de acuerdo a lo que se quería observar. Por ejemplo algunas imágenes de electrones secundarios fueron adquiridas a alta magnificación, con una apertura de 20  $\mu m$  y con una inclinación de muestra de 0° y a energías de 10 *keV* para optimizar el contraste de los precipitados correspondientes a sulfuros y silicatos.

## 3.2. Material Objeto de Estudio

Los estudios realizados en este trabajo se llevaron a cabo sobre muestras de acero inoxidable austenítico *AISI 347*. Dichas muestras fueron proporcionadas por el Ing. Juan Manuel Ranalli, Jefe Departamento de Control de Asistencia y Provisiones de la Comisión Nacional de Energía Atómica. Su composición química nominal es la siguiente: *C* = 0.03-0.04 %, *Mn* = 0.97-1.00 %, *P* = 0.017 %, *S* = 0.006 %, *Si* = 0.94 %, *Cr* = 18.9-19.0 %, *Ni* = 11.2-11.3 %, *Ti* = 0.012 %, *Nb* = 0.567-0.57 %, *Co* = 0.03 %, *N* = 0.021-0.023 %.



**Figura 3.2:** Fotos de algunas de las muestras utilizadas en este trabajo.

Se realizaron mediciones sobre 4 muestras de tamaño aproximado de  $15\text{ mm} \times 7\text{ mm} \times 1\text{ mm}$  (Fig. 3.2). Cada muestra fue sometida a diferentes tratamientos térmicos los cuales se especifican en la tabla 3.1. Como se mencionó en la introducción, estos tratamientos simulan condiciones de servicio del material en los recipientes a presión de un reactor.

Muestra	Tratamiento térmico PWHT ( $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ )	Envejecimiento ( $452\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
2AW2	No	No
2-40h-b	40 h	No
PWHT+A2	40 h	284.4 h
2-100h-c	100 h	No

**Tabla 3.1:** Descripción de las muestras estudiadas en este trabajo.

### Pulido

Como mencionamos anteriormente, para obtener patrones de Kikuchi de buena calidad es necesario la preparación adecuada de la muestra. Para ello, se siguió el siguiente protocolo de pulido:

- Inclusión en caliente, con resina PolyFast de *Struers*.
- Pulido manual con pulidora *VH 152 Marek*, con papel de  $600\text{ }\mu\text{m}$  (sólo para llevarlo a plano).
- Pulido automático por 1 *min* con papel de  $1200\text{ }\mu\text{m}$ , a una velocidad de  $180\text{ rpm}$  y  $18\text{ N}$  de fuerza.

- Pulido automático por 5 *min* con paño adherente *Nylon* de *Allied* con pasta de diamante *Leco* de 9  $\mu\text{m}$  y etilenglicol pro-análisis de *Cicarelli*, a una velocidad de 150 *rpm* y 18 *N* de fuerza.
- Pulido automático por 4 *min* con paño adherente *DiaMat* de *Allied* con pasta de diamante *Leco* de 6  $\mu\text{m}$  y etilenglicol pro-análisis de *Cicarelli*, a una velocidad de 150 *rpm* y 18 *N* de fuerza.
- Pulido automático por 4 *min* con paño adherente *Final B* de *Allied* con pasta de diamante *Leco* de 3  $\mu\text{m}$  y etilenglicol pro-análisis de *Cicarelli*, a una velocidad de 150 *rpm* y 18 *N* de fuerza.
- Pulido automático por 3 *min* con paño adherente *Final B* de *Allied* con pasta de diamante *Leco* de 1  $\mu\text{m}$  y etilenglicol pro-análisis de *Cicarelli*, a una velocidad de 150 *rpm* y 18 *N* de fuerza.
- Pulido automático por 10 *min* con paño adherente *Chem-Pol* de *Allied* con sílica coloidal en suspensión de *Allied* de 0.05  $\mu\text{m}$  y en lugar de usar etilenglicol se utiliza agua, a una velocidad de 120 *rpm* y 18 *N* de fuerza.

Todos los pulidos automáticos fueron realizados con pulidora *MetaServ 250 Grinder-Polisher* de *Buehler*.

### 3.3. Simulación Monte Carlo

Para determinar la posible existencia de una fase secundaria o minoritaria en una muestra es muy importante conocer las limitaciones de la técnica empleada. En este sentido, la resolución espacial de una señal es una característica que determina el mínimo tamaño de una fase que puede detectarse.

Como mencionamos anteriormente, cuando un electrón de alta energía penetra en la materia sufre múltiples interacciones transfiriendo energía a los átomos y moléculas de la muestras, produciendo la emisión de diferentes señales en un volumen, conocido como volumen de interacción, el cual determina la resolución de cada señal. Para caracterizar el volumen es importante contar con información detallada que muestre la evolución de trayectoria de las partículas [35]. Como la naturaleza de las trayectorias de las partículas es básicamente aleatoria, las técnicas de simulación Monte Carlo pueden ser utilizadas como una alternativa en la resolución de problemas de transporte de radiación.

### 3.3.1. Conceptos básicos

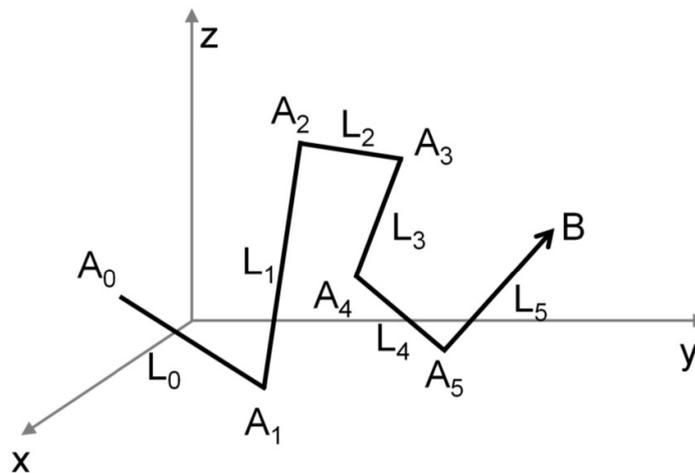
El estudio de problemas de transporte de radiación fue inicialmente encarado en base a las ecuaciones de transporte de Boltzmann. Sin embargo, este procedimiento tiene problemas considerables cuando hay geometrías limitantes o interfases, y los métodos de resolución numérica tienen éxito solo en geometrías simples finitas o semi infinitas [36].

Las técnicas Monte Carlo presentan la ventaja de que pueden tratar con éxito problemas de geometría arbitraria, siempre que el número de trayectorias simuladas sea lo suficientemente grande para reducir errores estadísticos. Actualmente estas técnicas se han convertido en una alternativa de gran utilidad para el estudio de problemas de transporte de radiación.

En las simulaciones Monte Carlo del transporte de radiación, la historia de una partícula es vista como una secuencia al azar de caminos libres, los cuales finalizan con un evento de interacción, donde la partícula cambia su dirección de movimiento, pierde energía y ocasionalmente produce partículas secundarias. Para un dado arreglo experimental (energía del haz incidente, muestra, ángulo de incidencia, etc.) la simulación Monte Carlo consiste en la generación numérica de una serie de “historias” o trayectorias de las partículas incidentes. Para simular estas trayectorias se necesita un modelo de interacción, es decir, un conjunto de secciones eficaces diferenciales que describan toda la física involucrada en los diversos mecanismos de interacción. Estas secciones eficaces determinan las distribuciones de probabilidad de las variables aleatorias que caracterizan: el camino libre entre dos eventos de interacción sucesivos, el tipo de interacción que ocurre en cada evento, la cantidad de energía perdida y el ángulo de deflexión en cada evento particular [35]. La historia de cada partícula es considerada hasta que no puede contribuir más a las cantidades de interés.

Como mencionamos anteriormente, la característica esencial de la simulación Monte Carlo es el uso de números al azar y de variables aleatorias. Una variable aleatoria es aquella cantidad que resulta de procesos repetitivos cuyo valor no puede ser predicho con certeza. Computacionalmente, las variables aleatorias se generan por transformaciones numéricas de números al azar, los cuales son generados mediante algoritmos computacionales.

Debido a que las determinaciones experimentales proveen cantidades que representan a muchos eventos simples, una simulación Monte Carlo debe considerar muchas trayectorias individuales para obtener resultados razonablemente con bajo error estadístico. La trayectoria de una partícula a medida que avanza en un medio homogéneo se esquematiza en la figura 3.3. Se origina en el punto  $A_0$  con dirección y energía conocidas. Recorre libremente un camino  $L_0$  hasta que sufre una colisión con algún átomo del medio ( $A_1$ ). Esta colisión puede dar como resultado la absorción o la dispersión de una partícula. Si sufre una dispersión, su dirección y energía cambiarán de acuerdo a la correspondiente distribución de probabilidades que gobiernan el proceso estadístico de la dispersión. Luego de la dispersión la partícula realiza otro recorrido libre ( $L_1$ ) hasta la próxima colisión ( $A_2$ ). El proceso continúa hasta que la partícula es absorbida ( $B$ ).



**Figura 3.3:** Esquema de la trayectoria de una partícula en un material homogéneo

La longitud de las trayectorias entre colisiones ( $L_i$ ) también es determinada estadísticamente de una función de probabilidad, la cual es una distribución de Poisson centrada en el camino libre medio elástico.

Para electrones de energías de algunas decenas de  $keV$  es posible aplicar algoritmos de simulación “detallada”, es decir, simular las interacciones una por una a lo largo de la trayectoria. Los resultados son exactos, excepto por las incertezas propias. Dado que el número de colisiones que sufre un electrón hasta que se detiene aumenta con su energía inicial, los algoritmos de simulación detallada se vuelven muy ineficientes para electrones de alta energía.

Debido a esta dificultad práctica, la mayoría de los programas de simulación para altas energías utilizan algoritmos “condensados”, que resumen en un solo paso el efecto global de las interacciones producidas en una porción de trayectoria utilizando teorías de dispersiones múltiples [37]. Sin embargo, las aproximaciones introducidas pueden influir en los resultados. Los algoritmos “mixtos” combinan ambas ideas, y si se eligen adecuadamente los parámetros para realizar los cálculos, los resultados son tan precisos como los de la simulación detallada pero economizando el tiempo de cálculo considerablemente.

### El algoritmo de simulación PENELOPE

El paquete *PENELOPE* (*Penetration and ENERGY LOSS of Positron and Electrons*) [38] fue desarrollado inicialmente para simular cascadas de electrones y positrones en medios materiales. Posteriormente se extendió la descripción al transporte de fotones. Es utilizable en el rango de energías entre  $100eV$  y  $1GeV$ , y permite considerar medios materiales arbitrarios y geometrías complejas. Debido a su precisión y flexibilidad, *PENELOPE* ha conseguido una difusión notable, con numerosas aplicaciones, como: radioterapia [39], cuantificación sin estándares por incidencia de electrones [40], caracterización de sistemas de detección de rayos  $x$  y  $\gamma$  [41].

La simulación para electrones con *PENELOPE* incluye los siguientes tipos de interacciones:

- Dispersión elástica fuerte: deflexión angular importante ( $\theta > \theta_c$ )
- Dispersión inelástica fuerte:  $\theta > \theta_c$  ó pérdida de energía significativa ( $W > W_c$ ).
- Emisión por Bremsstrahlung (radiación de frenado).
- Ionización de capas internas.
- Interacciones auxiliares (mecanismos adicionales de interacción que pueden ser definidos por el usuario, por ejemplo, interacciones fotonucleares)

donde  $\theta$  es el ángulo polar respecto a la dirección que poseía la partícula antes de interactuar,  $\theta_c$  es el ángulo crítico a partir del cual puede darse la interacción. Es importante mencionar que este algoritmo no contempla interacciones de tipo elásticas con la red cristalina (efectos de difracción). Como se verá más adelante, esto constituirá una limitación para el estudio de la resolución del EBSD.

No es el objetivo de este trabajo adentrarnos en el detalle de cada uno de los modelos utilizados en el programa para predecir cada tipo de interacción. Sólo nos importa mencionar que los modelos utilizados describen adecuadamente una gran variedad de experimentos de interacción de radiación con la materia. Una explicación detallada de los modelos utilizados puede encontrarse en la referencia [38].

La generación de trayectorias se realiza mediante un algoritmo mixto para electrones y positrones. Se considera que en cada colisión inelástica dura se emite un electrón secundario en la dirección de la transferencia de momento. La trayectoria de este electrón secundario es considerada al completarse la simulación de la partícula primaria.

*PENELOPE* funciona en base a un programa principal, el cual se encargará de llamar de manera adecuada a las subrutinas de *PENELOPE*, e irá almacenando la información sobre las trayectorias de las partículas simuladas. Este programa principal debe dar a *PENELOPE* unos archivos de entrada con información sobre la geometría del sistema y de los materiales a utilizar. También se deben proporcionar a las subrutinas de *PENELOPE* los parámetros necesarios para su funcionamiento: tipo de partículas a simular, posición y dirección inicial de las mismas, energía inicial y energía de absorción para ellas. Este programa principal, así como cada una de las subrutinas es modificable, lo cual hace muy versátil este paquete para distintas aplicaciones.

El paquete *PENELOPE 2013* incluye tres programas principales que permiten hacer las simulaciones para distintas geometrías de la muestra: *penslab* (para simular el transporte de electrones y fotones en una capa), *pencil* (para geometría cilíndrica) y *penmain* (permite incluir geometrías descritas por funciones cuadráticas). En este trabajo se utilizó el programa *pencil* al que le introdujimos una serie de modificaciones, que mencionaremos en la sección 4.3, para

obtener información detallada de los electrones retrodispersados. Para esta subrutina, el sistema material consiste de una o varias capas de diferentes espesores. Cada capa puede contener un número arbitrario de anillos concéntricos de diferentes composición y radio (y espesor igual al de la capa). Las capas son perpendiculares al eje  $z$  y el centro de cada anillo en cada capa están especificados por coordenadas  $x$  e  $y$ . Cuando todos los centros están sobre el eje  $z$ , la estructura geométrica es simétrica bajo rotaciones alrededor del eje  $z$ .

## Capítulo 4

# Resultados y Discusión

En una primera etapa, medimos mapas EBSD y de rayos x para las muestras *PWHT+A2*, *2AW2* y *2-100h-c*, con baja magnificación ( $\sim 1000X$ ) y step size de  $0.4-0.6 \mu m$  (las demás condiciones experimentales se mencionan en el capítulo 3). La combinación de estos parámetros nos permitió realizar barridos de zonas amplias en tiempos razonables, obteniendo los datos necesarios para reconocer las fases y estimar el porcentaje de las mismas.

A partir de este barrido amplio, seleccionamos zonas de mayor interés, como por ejemplo, regiones con fase sigma. En estas zonas, aumentamos la magnificación (mayor a  $2000X$ ) y disminuimos el paso del barrido (step size  $\leq 0.1 \mu m$ ). Esto nos permitió ver las fases minoritarias con mayor resolución y obtener información detallada de su microtextura.

Para la muestra *2-40h-b*, al ser la última muestra medida, procedimos de una manera distinta con el fin de optimizar el tiempo de uso en el microscopio. En este sentido, hay que tener en cuenta que cada mapa completo EBSD de baja magnificación y con un paso relativamente grande ( $0.6 \mu m$ ) puede llevar dos horas. Aprovechando el hecho de que, el análisis de las muestras anteriores nos permitió reconocer e identificar los lugares con posible formación de fase sigma a partir de la imagen rápida obtenida por los FSD, seguimos otra estrategia de medida. Una vez identificados estos posibles lugares, se procedía a analizar puntualmente los sitios (es decir, se adquirían patrones de Kikuchi en distintos puntos sobre la muestra) y corroborar la existencia o no de la fase sigma. Además de realizar este procedimiento, realizamos algunos barridos de baja magnificación de igual manera que en las otras muestras para obtener estadística y validar el método de análisis puntual. Las características de todos los mapas EBSD obtenidos para cada muestra se detalla en el Apéndice A.

Para complementar las mediciones de EBSD, tomamos imágenes de electrones secundarios y electrones retrodispersados, y mapas de la distribución elemental usando el EDS. Ésto se hizo con el fin de obtener información composicional con mayor detalle de algunos precipitados y generar más estadística en la estimación del porcentaje de las fases presentes en las muestras. Estas mediciones las realizamos sin inclinar la muestra, es decir, con la normal a la superficie

paralela al haz incidente. Para las mediciones por EDS utilizamos un tiempo de procesamiento bajo en el detector para minimizar el tiempo muerto y los mapas fueron adquiridos en tiempos definidos de acuerdo a las estadísticas de conteo. Las mediciones fueron paradas para los tiempos donde consideramos que la intensidad acumulada era suficiente para evidenciar la presencia de los elementos.

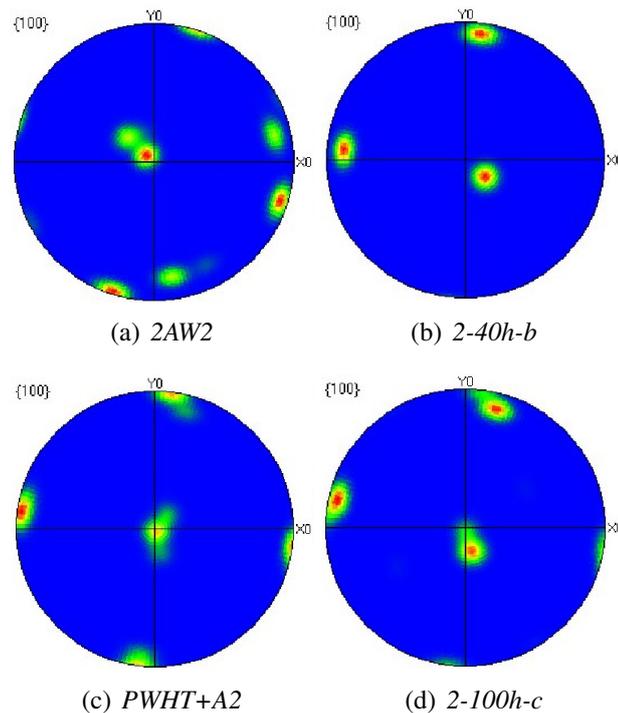
## 4.1. Identificación y Caracterización de Fases

Para el manejo de los datos de EBSD utilizamos el programa *CHANNEL5* de la marca *Oxford*. Este programa cuenta a su vez con varios subprogramas: *Project Manager* el cual se encarga de cargar el archivo de entrada y realizar las modificaciones relacionadas con la configuración de medición, creación de subsecciones, etc., *Tango* que sirve para generar, mostrar y medir una amplia cantidad de mapas de datos EBSD así como también realizar rutinas de limpieza, *Mambo* que permite hacer figuras de polos y figuras de polos inversa, y varios más que no se han utilizado en este trabajo como *Salsa*, *Twist*, etc., que sirven para obtener función de distribución de orientaciones, y crear archivos cristalográficos. Una rutina de limpieza consiste en remover puntos no indexados o los puntos aislados que han sido mal indexados (conocidos como *wild spikes*). En nuestro trabajo estandarizamos la siguiente rutina de limpieza: primero eliminamos *wild spikes*, luego extrapolamos puntos no indexados utilizando 8, 7, 6 y 5 vecinos. Las rutinas de limpieza, en general removieron un porcentaje pequeño de puntos no indexados.

Para el análisis de las imágenes de electrones secundarios y retrodispersados, y los datos provistos por el EDS utilizamos el programa *QuantPhase* desarrollado por Miranda *et al.* [42]. Este es un programa de análisis y procesamiento de imágenes que permite caracterizar la composición y homogeneidad de los materiales.

### 4.1.1. Austenita

Al ser la muestra un acero austenítico, la fase mayoritaria es la fase austenítica. La caracterización de esta fase se realizó por medio de EBSD. La figura 4.1 presenta las figuras de polos obtenidas por mediante EBSD. Se puede observar que la matriz de austenita se encuentra fuertemente orientada en todas las muestras. La orientación preferencial que toman sus cristales resulta en una alineación de la familia de planos  $\{100\}$  con el eje perpendicular a la superficie de la muestra. En la muestra 2AW2 se observa que además existe otra orientación (de menor población) en la que se ordenan los cristales la cual es una rotación de aproximadamente  $\sim 25^\circ$  alrededor de la dirección normal a la superficie. Ésta orientación desaparece en las demás muestras luego de los tratamientos térmicos.



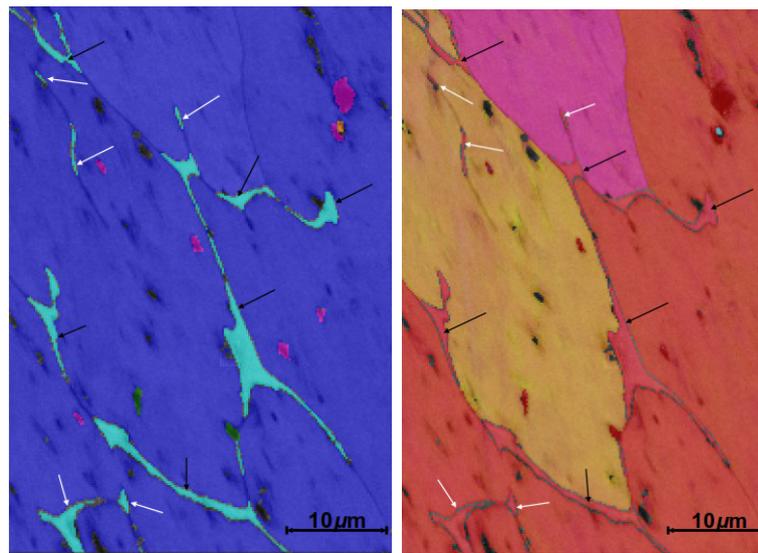
**Figura 4.1:** Figuras de polos de  $\{100\}$  para la fase austenita. El eje central corresponde a la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. El color rojo corresponde a una mayor densidad de puntos en la figura, mientras que el azul corresponde a la intensidad nula.

#### 4.1.2. Ferrita

La fase ferrítica se encuentra presente en todas las muestras medidas. Su indentificación y caracterización se realizó por EBSD (Fig. 4.2.a); aunque, es fácil de identificar por medio de las otras imágenes adquiridas. En las imágenes de electrones secundarios se aprecia su morfología a través del pequeño relieve generado por el pulido. La ferrita se ve “sobresalida” respecto a la matriz de austenita (Fig. 4.3.a), debido a que la ferrita es la fase más resistente al desgaste en aceros austeníticos [43]. En la imagen de electrones retrodispersados tiene un color gris más oscuro que la matriz de austenita al poseer número atómico medio menor (Fig. 4.3.b), mientras que en los mapas de distribución de elementos, se observa que en las zonas de ferrita hay más cromo y menos níquel (Figs. 4.3.c y 4.3.d).

Las zonas preferenciales de crecimiento de la ferrita son los bordes de grano de la austenita. En estos casos la ferrita tiene forma alargada sobre el borde con un ancho de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . También se observa crecimiento de la ferrita directamente desde la matriz de austenita (Fig. 4.2.b).

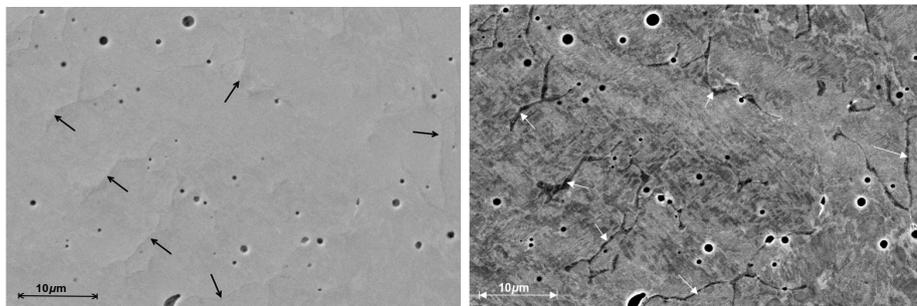
Observamos que los bordes ferrita/austenita (de ahora en adelante  $\alpha/\gamma$ ) cumplen con la relación de orientación de Kurdjumov-Sachs [44]. Esta relación establece que las relaciones de las direcciones  $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$  y las familias de planos  $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$  se debe cumplir al menos para alguna de las 24 variantes, y ha sido reportada anteriormente por Monlevade *et al.* [45] para



(a) Mapa de fases

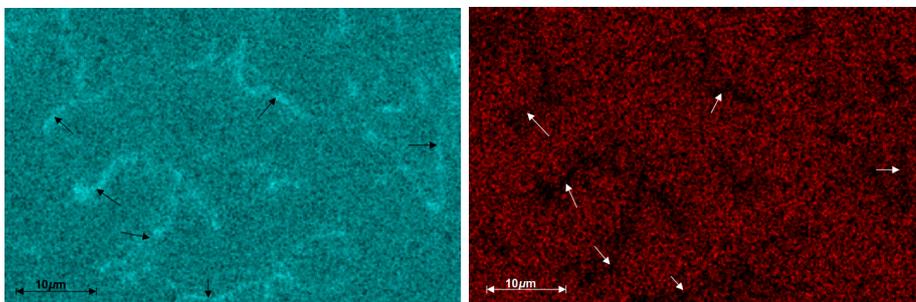
(b) Mapa con los colores de la figura de polos inversa. Distintos colores dan cuenta de diferentes granos y orientaciones

**Figura 4.2:** Identificación de la fase ferrítica en la muestras 2AWA2, con flechas negras en los bordes de grano de austenita y con flechas blancas dentro de la matriz de austenita. Referencias en (a): austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), carburo de niobio (anaranjado).



(a) Imágen de electrones secundarios

(b) Imágen de electrones restrodispersados

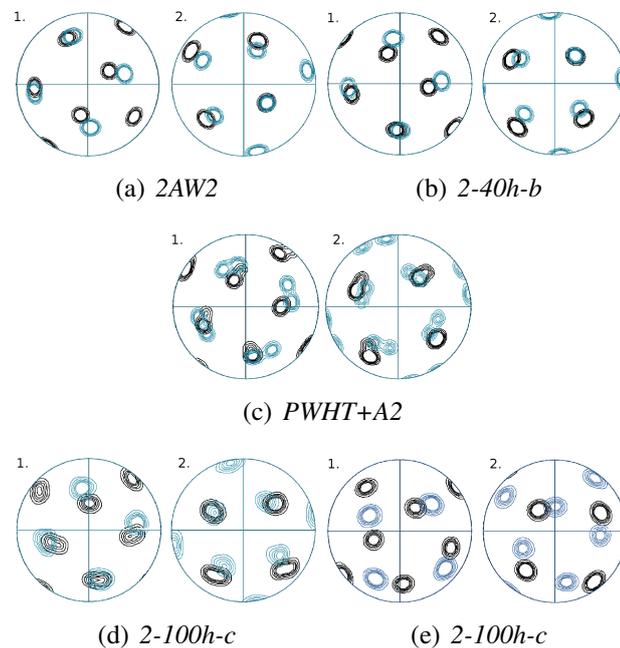


(c) Mapa de Cr

(d) Mapa de Ni

**Figura 4.3:** Identificación de la ferrita a partir de las distintas imágenes adquiridas para la muestra 2-100h-c

aceros inoxidables duplex y por Singhal *et al.* [46] para aceros austenicos, entre otros autores. En la figura 4.4 se han superpuesto las figuras de polos de las familias planos y direcciones que establece la relación antedicha. Observamos que, para las muestras 2AW2 y 2-40h-b (Fig. 4.4.a y 4.4.b) la relación se cumple satisfactoriamente (se observan máximos coincidentes en las figuras de polos). En la muestra PWHT+A2 existen dos orientaciones preferenciales para la fase ferrítica (Fig. 4.4.c), una de ellas satisface la relación de orientaciones de Kurdjumov-Sachs, mientras que la otra lo hace bajo una rotación de  $\sim 10^\circ$ . Para la muestra 2-100h-c la distribución de orientaciones no es homogénea. Las figuras 4.4.d y 4.4.e corresponden a dos sitios distintos de la muestra, en el primer sitio la relación se cumple satisfactoriamente, mientras que para el otro sitio la relación se cumple bajo una rotación de  $\sim 10^\circ$ .

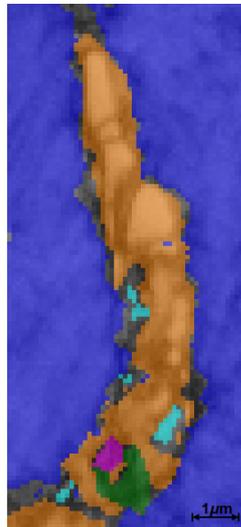


**Figura 4.4:** Superposición de las figuras de polos de austenita (negro) y ferrita (azul). En 1.  $\langle 110 \rangle_\gamma$  con  $\langle 111 \rangle_\alpha$  y en 2.  $\{111\}_\gamma$  con  $\{110\}_\alpha$ . Las curvas en las figuras de polos corresponden a los contornos de las zonas de mayor intensidad.

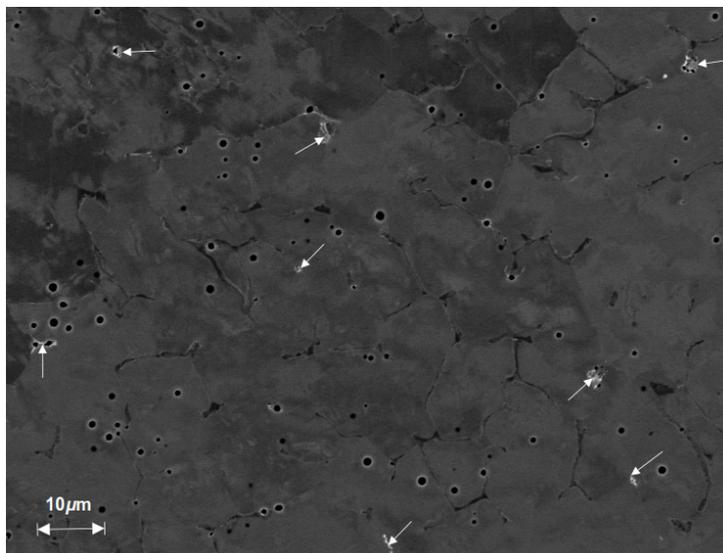
### 4.1.3. Carburo de niobio

Se encontró carburo de niobio ( $NbC$ ) en todas las muestras. Al tener la misma estructura cristalina que la austenita, el software de indexación presentaba dificultad a la hora de distinguir entre las fases e indexaba ambas como austenita. Esto ocurrió en todos los casos salvo en una medición, donde la fase de  $NbC$  era bastante grande y se observó que los patrones de Kikuchi eran de mayor calidad que en los otros sitios. En este caso las dos fases fueron indexadas correctamente (Fig. 4.5). En los demás casos, para poder separar la austenita y el  $NbC$ , se necesitó la información de los mapas de distribución de elementos provista por el EDS. Usando

el programa *Tango* se seleccionaron las zonas para que habían sido indexadas como austenita pero que presentaban altos contenidos de *Nb* y se las reasignó al *NbC*. En las imágenes de electrones retrodispersados, el *NbC*, puede ser fácilmente identificado al poseer un número atómico mayor comparado con las otras fases (Fig. 4.6).



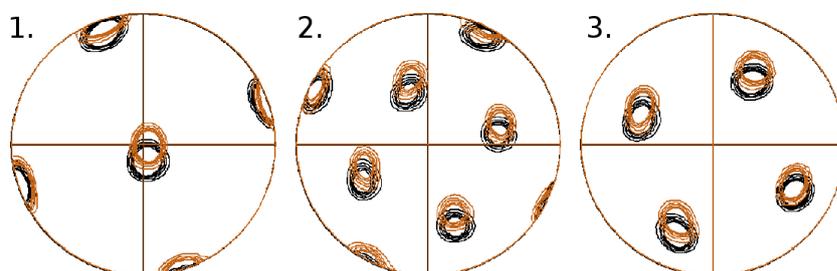
**Figura 4.5:** *NbC* indexado correctamente por el software. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), *NbC* (anaranjado).



**Figura 4.6:** Identificación de *NbC* en una imagen de electrones retrodispersados para la muestra 2-40h-c.

Los principales sitios de crecimiento de estos carburos son los bordes de grano  $\gamma/\gamma$  y  $\gamma/\alpha$ , y sobre dislocaciones de la matriz, ésto también fue reportado por Sourmail [23]. Padilha *et al.* [24] mencionaron que la relación de orientación más frecuente entre los bordes  $\gamma/NbC$  es

$\{001\}_\gamma // \{001\}_{NbC}$ . Esta relación se observa también en nuestras muestras. La figura 4.7 muestra que la orientación de los cristales de  $NbC$  es casi idéntica a la de los cristales de austenita.



**Figura 4.7:** Superposición de las figuras de polos de austenita (negro) y carburo de niobio (anaranjado). En 1.  $\{001\}_\gamma$  con  $\{001\}_{NbC}$ , en 2.  $\{011\}_\gamma$  con  $\{011\}_{NbC}$  y en 3.  $\{111\}_\gamma$  con  $\{111\}_{NbC}$ .

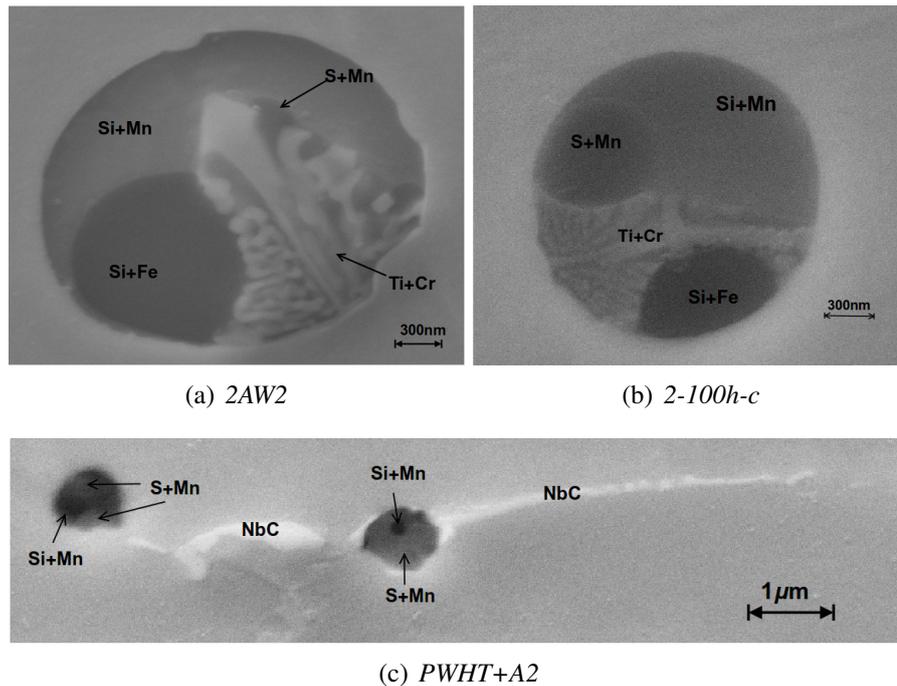
#### 4.1.4. Silicatos y sulfuros

Los silicatos y sulfuros son un caso especial de los precipitados analizados en este trabajo. Estos precipitados no presentan o emiten patrones de Kikuchi (lo cual puede deberse a falta de pulido), por lo que no fue posible indexarlos por medio de EBSD. Por este motivo, su análisis en este trabajo fue realizado por medio de imágenes de rayos x y de imágenes de electrones secundarios y retrodispersados.

Tanto silicatos como sulfuros han sido observados en todas las muestras, aunque su composición química no pudo ser identificada con precisión. Esto se debe a que, en la mayoría de los casos, crecen agrupados varios precipitados en una región de  $\sim 1 \mu m^2$  y, como mencionamos anteriormente, la resolución del EDS es del mismo orden o mayor. Por otra parte, la eficiencia del detector para el oxígeno es baja (Fig. 3.1), por lo que la intensidad correspondiente a este elemento no aportó información relevante.

Analizando los mapas de distribución elemental, podemos estimar que los precipitados son principalmente silicatos de manganeso, sulfuros de manganeso y en menor medida silicatos de hierro. Kim *et al.* [26] y Lee [47] reportaron la precipitación de silicatos de manganeso y sulfuros de manganeso juntos. En nuestras mediciones hemos encontrado también esta forma de precipitación. Además, se ha observado que crecen junto a carburos de niobio y, en algunos casos, con otros precipitados que presentan  $Ti$  y  $Cr$  (Fig. 4.8).

La indexación de los silicatos y sulfuros se realizó con el programa *Tango*, con la ayuda de los mapas de rayos x, siguiendo una metodología similar a la que se utilizó para el  $NbC$ . En este caso, se tomaron las zonas sin solución y que en los mapas de rayos x presentaban alto contenido de  $Si$  o  $S$  y fueron identificadas como silicatos o sulfuros, respectivamente.

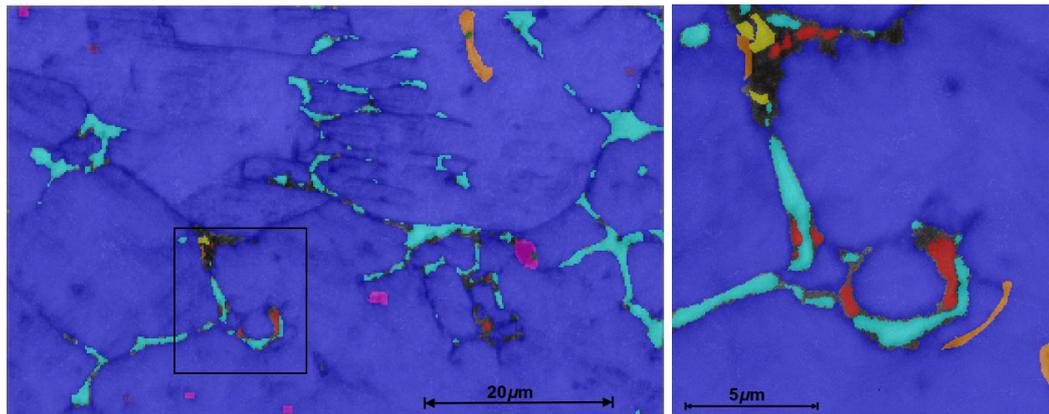


**Figura 4.8:** Precipitados de silicatos, sulfuros, NbC y otra fase desconocida con contenido de Ti y Cr.

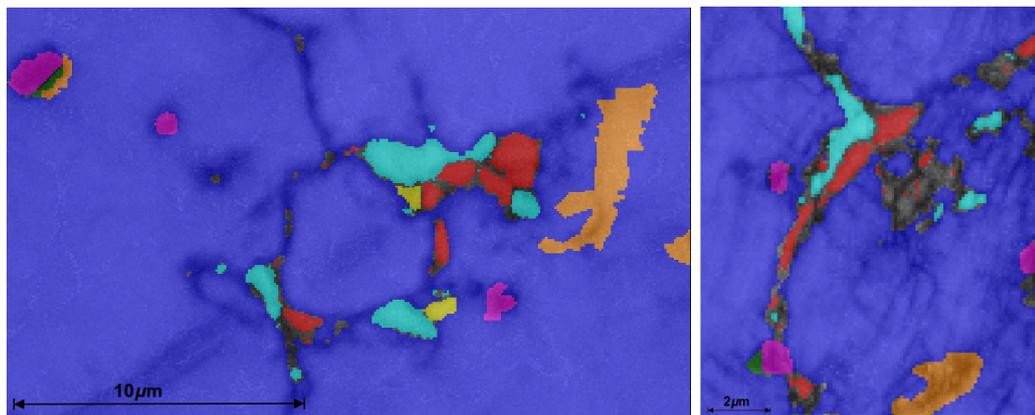
#### 4.1.5. Sigma

La fase sigma, de principal interés en este trabajo, se encontró presente en las muestras *PWHT+A2* y *2-100-c*. Su identificación pudo realizarse únicamente por medio de EBSD. Para la indexación se utilizó la ficha cristalográfica provista por Yakel [48]. La identificación por medio de imágenes de electrones secundarios, electrones retrodispersados o por mapas de rayos x se torna casi imposible al estar compuesta por Cr y Fe en concentraciones similares a la de la ferrita.

Las zonas de crecimiento de esta fase pueden variar según el tipo de acero y tratamiento térmico. Barcik [28] reportó los mecanismos de precipitación de  $\sigma$  en aceros austeníticos Cr-Ni. En su estudio encuentra que la fase  $\sigma$  precipita en puntos triple de  $\delta$ -ferrita, bordes incoherentes e inclusiones de grano; esto mismo también es reportado por Villanueva *et al.* [49] para aceros tipo 316. Sikka *et al.* [50] y Chun *et al.* [51] señalan que la fase  $\sigma$  precipita fácilmente en interfase  $\delta/\gamma$ . De acuerdo a Na *et al.* [52], la fase  $\sigma$  se forma directamente en  $\gamma$ -austenita cuando los tiempos de envejecimiento son altos. En nuestro trabajo observamos que la fase sigma precipita en bordes  $\delta/\gamma$ . En algunos casos se observó junto a la fase  $\sigma$  la presencia de, carburos de cromo y carburos de niobio. Singhal [46] y Barcik [28] hablan de este fenómeno y explican el crecimiento de la fase sigma a expensas del carburo de cromo. En las figuras 4.9 y 4.10 se observan mapas de EBSD con fase  $\sigma$ .

(a) Magnificación: 1403X. Step size:  $0.2\mu\text{m}$ .(b) Magnificación: 4225X. Step size:  $0.05\mu\text{m}$ .

**Figura 4.9:** Identificación de fase sigma en mapas EBSD a diferentes magnificaciones en la muestra PWHT+A2. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado),  $\sigma$  (rojo), carburo de cromo (amarillo).



(a) PWHT+A2

(b) 2-100h-c



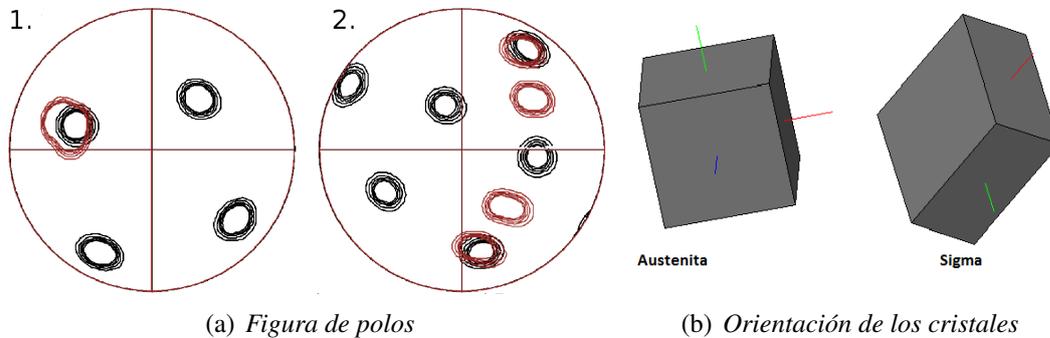
(c) 2-100h-c

(d) 2-100h-c

**Figura 4.10:** Identificación de fase sigma en diferentes sitios. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado),  $\sigma$  (rojo), carburo de cromo (amarillo).

Se analizó el tamaño de los granos de la fase sigma usando las herramientas brindadas por el programa *Tango*. Para la muestra *PWHT+A2* se encontró un tamaño promedio de granos igual a  $0.41 \pm 0.10 \mu\text{m}^2$ , mientras que para la muestra *2-100h-c* el tamaño promedio es de  $0.45 \pm 0.07 \mu\text{m}^2$ . A pesar de que los tamaños promedios son muy cercanos, en la sección siguiente veremos que la fase  $\sigma$  está presente en mayor cantidad en la muestra *2-100h-c*.

En la literatura, encontramos que han sido reportadas varias relaciones de orientación entre la fase  $\sigma$  y austenita. Lewis [53] y Weiss *et al.* [54] encontraron relaciones de orientación  $\{111\}_\gamma // \{001\}_\sigma$  y  $\langle 011 \rangle_\gamma // \langle 140 \rangle_\sigma$ , mientras que Beckitt [55] encontró  $\{111\}_\gamma // \{001\}_\sigma$  y  $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 110 \rangle_\sigma$ , y Duhaj *et al.* [56] encontraron una mezcla estas relaciones. Tal como se observó en la figura 4.11, en las muestras medidas, en este trabajo se observa la relación de orientación reportada por Lewis y Weiss.



**Figura 4.11:** Relación de orientación  $\gamma/\sigma$ . En (a) se superponen las figuras de polos de austenita (negro) y sigma (rojo); en 1.  $\{111\}_\gamma$  con  $\{001\}_\sigma$  y en 2.  $\langle 011 \rangle_\gamma$  con  $\langle 140 \rangle_\sigma$ . En (b) se muestran las orientaciones de los cristales de austenita y sigma.

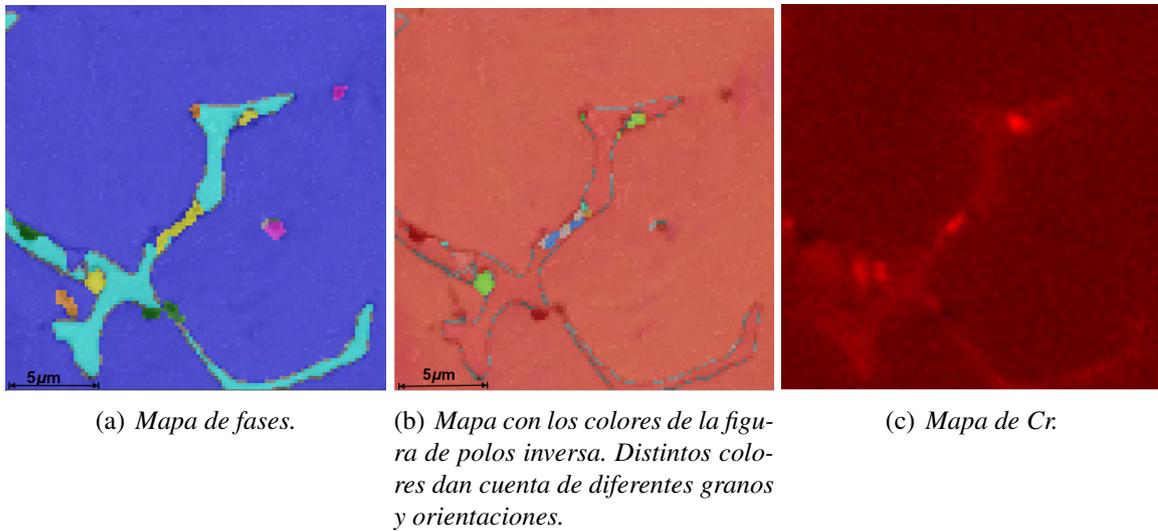
#### 4.1.6. Carburo de cromo

Los carburos de cromo fueron identificados en las muestras *PWHT+A2* y *2-100h-c*. Debido a que su estructura cristalina es fcc al igual que la austenita, el software no fue capaz de indexarlo correctamente esta fase.

Para identificar esta fase, se observaron las regiones que habían sido indexadas como fase austenita pero presentaban un conteo más alto de *Cr* en los mapas de rayos x. Además de esto, se observó que presentaban una orientación diferente respecto a la matriz de austenita, generalmente con la familia de direcciones  $\langle 111 \rangle$  ó  $\langle 011 \rangle$  paralela a la dirección normal a la superficie. Estos precipitados se observaron en la interfase  $\alpha/\gamma$  para algunos barridos realizados con magnificación alta y step size pequeño.

Debido a su baja proporción y difícil indexación no se contó con la estadística suficiente como para poder realizar figuras de polo, encontrar relaciones de orientación o hacer una estimación del contenido presente en la muestra. A pesar de estas dificultades, es importante

reportar su presencia. Las figuras 4.9, 4.10.a, 4.10.b y 4.12 muestran algunos de los carburos de cromo observados.



**Figura 4.12:** Identificación del carburo de cromo en la muestra PWHT+A2. Referencias en (a): austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado), carburo de cromo (amarillo).

## 4.2. Estimación del Porcentaje de Fases

A partir de los mapas de EBSD, rayos x e imágenes de electrones retrodispersados y secundarios se estimó la concentración de las fases presentes en cada muestra. Es importante decir que esta determinación constituye sólo una estimación. Para realizar una cuantificación más precisa es necesario mejorar la estadística realizando un número mayor de barridos en diversas zonas de la muestra.

La forma de estimar el porcentaje varió según la fase a analizar. Para la austenita, la ferrita y la fase sigma, sólo se utilizó la información de los mapas de EBSD. Mientras que para el resto de las fases, además de utilizar los mapas de EBSD, se usaron los mapas de rayos x. En este último caso, los mapas de rayos x se realizaron con la muestra plana y a magnificaciones similares a las utilizadas para los mapas de mayor tamaño adquiridos con el EBSD. Con el uso del programa *QuantiPhase* se pudo determinar el porcentaje de áreas con altos contenidos de *Si*, *S* y *Nb*. Estos porcentajes fueron asignados a las fases asociadas a cada elemento (*Si* a los silicatos, *S* a los sulfuros y *Nb* al carburo de niobio). Como se mencionó anteriormente, el contenido de carburo de cromo no pudo ser cuantificado, aunque es importante mencionar que se observó esta fase para las muestras PWHT+A2 y 2-100h-c.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.1. A los fines de realizar una compara-

ción, se dejaron dos cifras decimales en cada determinación. Puede verse en la tabla que los errores en las determinaciones de la concentración de austenita son de entre el 0.2 y el 2%, mientras que para las fases minoritarias alcanzan valores del 7-16% para ferrita, 7-50% para *NbC*, 18-60% para los silicatos, 20-60% para los sulfuros y 14-33% para la fase sigma. Por otra parte, la muestra sometida al tratamiento térmico a 600 °C más prolongado presenta menor proporción de silicatos y sulfuros que el resto de las muestras.

Las muestras *2-40h-b* y *PWHT+A2* difieren solamente en el tratamiento térmico de envejecimiento (284.4 h a 484 °C, ver tabla 3.1). En estos casos puede verse que este tratamiento de envejecimiento favorece la precipitación de la fase sigma. Además, comparando las muestras que presentan fase sigma (muestras *PWHT+A2* y *2-100h-c*) vemos que, aumentar el tiempo de tratamiento térmico a 600 °C a 100 h favorece la nucleación de nuevos granos de fase sigma más que el crecimiento de granos existentes. Es esperable que el crecimiento de los granos de fase sigma se dé con mayores temperaturas o tiempos más prolongados.

	Austenita	Ferrita	<i>NbC</i>	Silicatos	Sulfuros	Sigma
<i>2AW2</i>	95.37 ± 0.45	3.83 ± 0.25	0.25 ± 0.04	0.38 ± 0.09	0.17 ± 0.09	-
<i>2-40h-b</i>	96.3 ± 1.9	2.54 ± 0.41	0.44 ± 0.20	0.68 ± 0.39	0.05 ± 0.03	-
<i>PWHT+A2</i>	96.17 ± 0.32	2.94 ± 0.32	0.37 ± 0.07	0.40 ± 0.07	0.05 ± 0.01	0.07 ± 0.01
<i>2-100h-c</i>	95.85 ± 0.17	3.27 ± 0.31	0.28 ± 0.02	0.29 ± 0.07	0.04 ± 0.02	0.27 ± 0.09

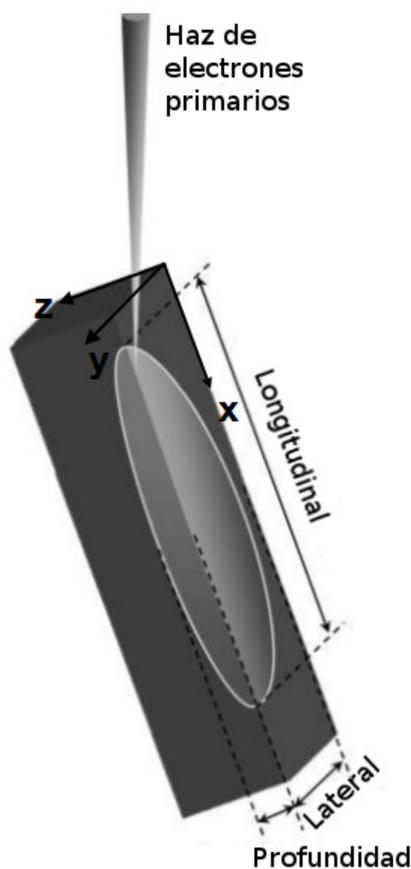
**Tabla 4.1:** Porcentajes de fases obtenidos para las muestras estudiadas en este trabajo.

### 4.3. Resolución

La naturaleza de la resolución espacial del EBSD, es decir, la resolución lateral medida en la superficie de la muestra y la profundidad que involucra la distancia por debajo de la superficie para la cual se origina el patrón, es una función del coeficiente de electrones retrodispersados, del tamaño, corriente y energía del haz incidente, del volumen de excitación, y del software utilizado para la indexación de los patrones. Se definen dos tipos de resolución espacial: la resolución física, que indica la distancia máxima a un borde de grano de alto ángulo para la cual la información del patrón corresponde exclusivamente a un grano, y la efectiva, que da cuenta de cuán precisamente se puede resolver un borde de alto ángulo usando algoritmos que deconvolucionan los patrones solapados. La resolución efectiva es en general menor que la física [57]. Como dijimos anteriormente, la resolución espacial de una técnica nos indica el mínimo tamaño detectable de una fase. Esto es sumamente importante a la hora de asegurar la presencia o no de una fase, a partir de un cierto tamaño.

Debido al ángulo de inclinación del haz incidente respecto a la normal a la muestra, el perfil

del haz sobre la muestra es asimétrico (Fig. 4.13). Es por ello que se distinguen dos direcciones preferenciales en la resolución superficial: una dirección perpendicular (longitudinal) y una dirección paralela (lateral) al eje de inclinación de la muestra. Una estimación hecha por cálculos trigonométricos predice que la resolución longitudinal es 3 veces mayor que la lateral [58].



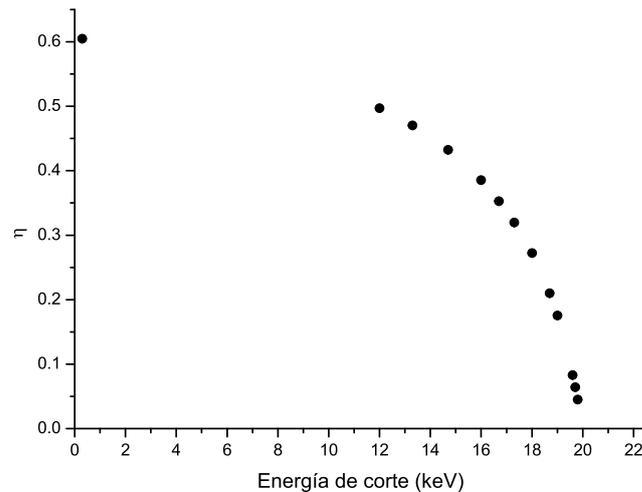
**Figura 4.13:** Direcciones de los diferentes tipos de resoluciones.

En este trabajo se estudió la resolución del EBSD para la fase sigma por medio de simulaciones Monte Carlo usando el programa *pencil* del paquete *PENELOPE* (ver sección 3.3). Para ello se introdujeron modificaciones en el programa para almacenar la coordenada de la última interacción de los electrones antes de ser retrodispersados, y para acumular el número de electrones retrodispersados en una grilla tridimensional, realizada sobre el material. Además, se configuró en el archivo de entrada el parámetro DSMAX el cual define la máxima longitud de paso sin interacciones (esto es una estrategia seguida por el programa de simulación para forzar interacciones y aumentar la estadística). Esto se hizo para optimizar los tiempos de la simulación sin que se afecte a la física involucrada en los procesos de interacción.

Un primer conjunto de simulaciones fue realizado para estudiar las resoluciones en  $x$  (longitudinal) y en  $y$  (lateral). Se utilizó un material homogéneo de fórmula estequiométrica  $FeCr$  (fase sigma) con geometría cilíndrica de radio igual a  $1.5 \mu m$  y de  $2.5 \mu m$  de espesor. La grilla

tridimensional se formó con un voxelizado de  $601 \times 601 \times 1$  equivalente a voxels de tamaño  $5 \text{ nm} \times 5 \text{ nm} \times 2.5 \text{ } \mu\text{m}$ . Las simulaciones se realizaron para un haz puntual de electrones de  $20 \text{ keV}$ , con un ángulo de incidencia de  $70^\circ$  con respecto a la normal a la superficie del material. Se realizaron 13 corridas correspondientes a diferentes energías de corte para el conteo de los electrones retrodispersados: 0.3, 12, 13.3, 14.7, 16.0, 16.7, 17.3, 18.0, 18.7, 19.0, 19.6, 19.7 y  $19.8 \text{ keV}$ . Es decir, en cada simulación se tuvieron en cuenta electrones retrodispersados emitidos con energías desde la inicial hasta la energía de corte antedicha.

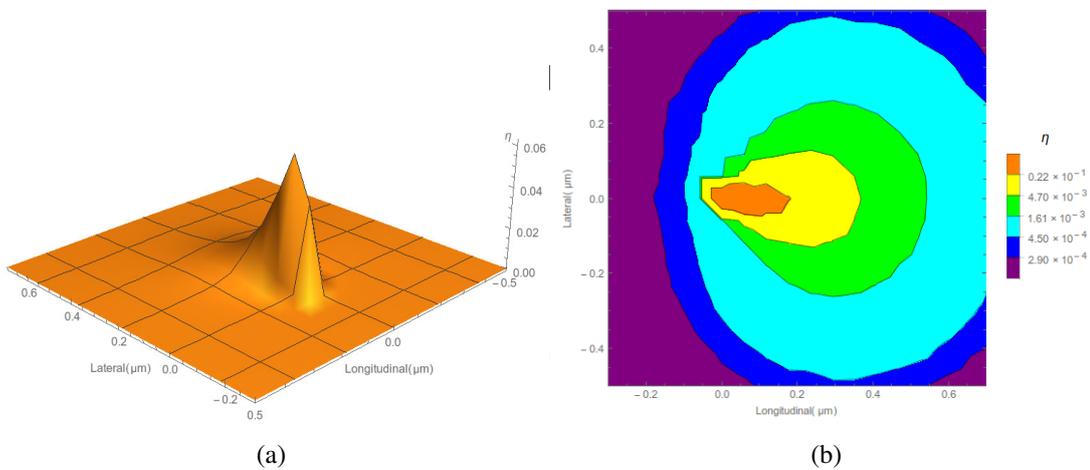
Un segundo conjunto de simulaciones se realizó para estudiar la resolución en  $z$  (profundidad). En este caso, se tuvo en cuenta la misma geometría en los ejes  $x$  e  $y$ , mientras que para  $z$  se crearon dos capas: una superior de  $60 \text{ nm}$  de espesor (donde se considerarán los electrones retrodispersados), y una inferior de  $1.94 \text{ } \mu\text{m}$  para evitar tener electrones transmitidos. La grilla utilizada para la capa superior tiene dimensiones  $1 \times 1 \times 60$  correspondiente a fetas de  $1.5 \text{ } \mu\text{m} \times 1.5 \text{ } \mu\text{m} \times 1 \text{ nm}$ . Las demás condiciones (energías de corte, ángulo de incidencia y energía del haz incidente) fueron las mismas que las utilizadas para el primer conjunto de simulaciones.



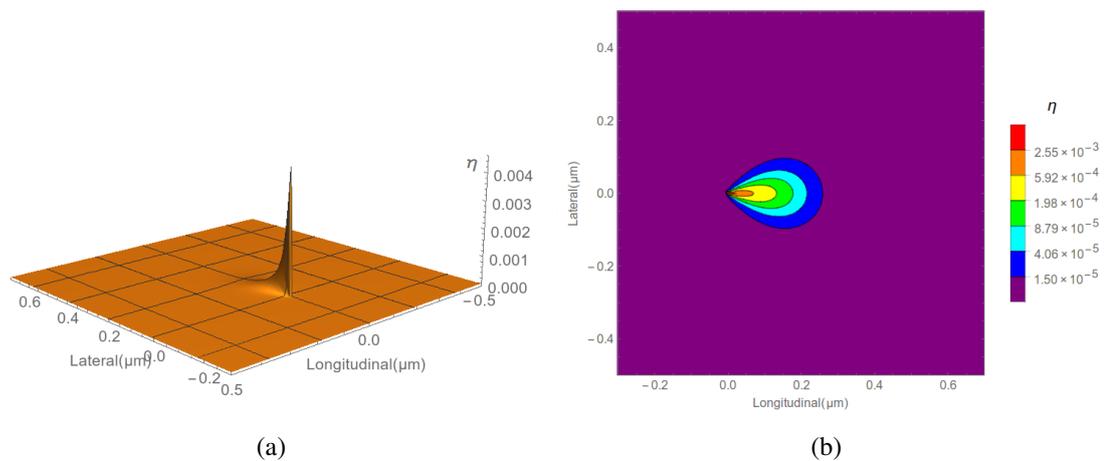
**Figura 4.14:** *Fracción de electrones retrodispersados en función de la energía de corte.*

En un principio se estudió la dependencia de la fracción de electrones retrodispersados  $\eta$  y del volumen de interacción de los electrones retrodispersados con la energía de corte. Como puede verse en la figura 4.14,  $\eta$  decrece cuando aumenta la energía de corte. En las figuras 4.15 y 4.16, se muestra la distribución espacial de los electrones retrodispersados para las energías de corte de  $0.3 \text{ keV}$  y  $19 \text{ keV}$  respectivamente. Como puede verse, la distribución se hace más asimétrica en el eje  $x$  a medida que la energía de corte se hace aproxima a la energía de incidencia. Caracterizaremos la forma del volumen de interacción por el ancho en la dirección perpendicular (ancho longitudinal), el ancho en la dirección paralela (ancho lateral) al eje de inclinación de

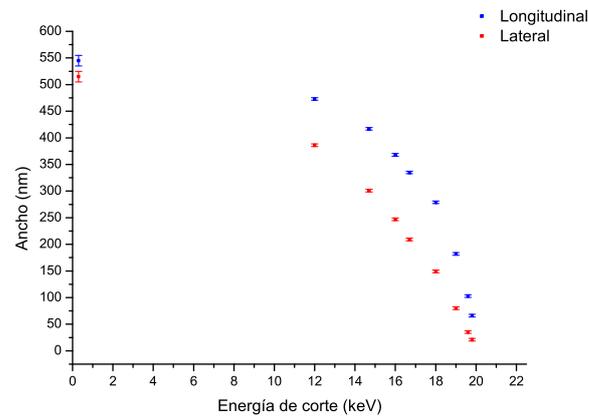
la muestra y la profundidad medida desde la superficie, para los cuales se encuentra el 68 % de los electrones retrodispersados. Se eligió esta fracción de electrones retrodispersados para hacer una analogía con el ancho asociado a una distribución gaussiana. A partir de las figuras 4.17 podemos observar que, a medida que aumenta la energía de corte, el volumen de interacción disminuye adquiriendo una forma alargada longitudinalmente. Además, el ancho longitudinal es tres veces mayor que el lateral para energías de corte de alrededor de 19.5 keV, es decir para electrones que salen con una energía del 97.5 % de la incidente. En cuanto al ancho en profundidad, puede verse que es mucho menor (dos órdenes de magnitud) que los anchos laterales y que varía muy poco con la energía de corte.



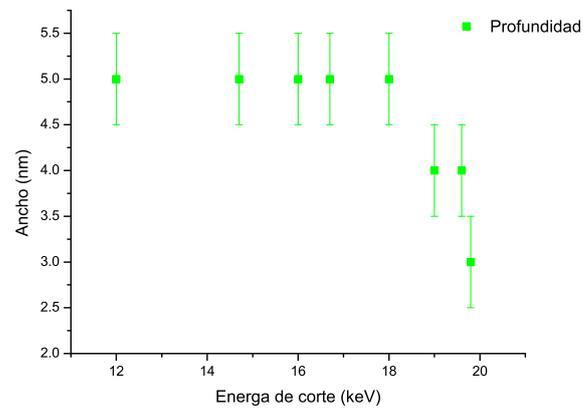
**Figura 4.15:** Fracción de electrones retrodispersados para la energía de corte de 300 eV. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 25, 50, 68, 80 y 90% del total de electrones retrodispersados.



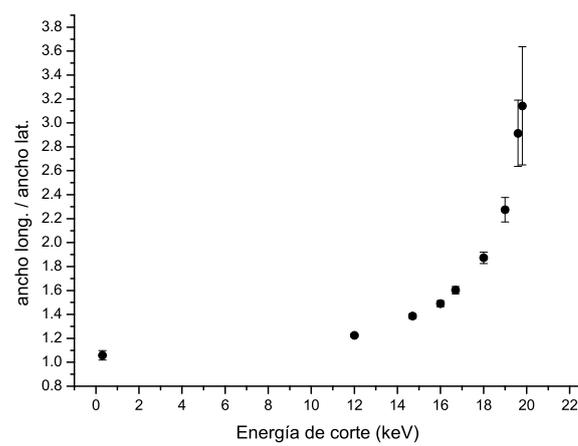
**Figura 4.16:** Fracción de electrones retrodispersados para la energía de corte de 19 keV. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 10, 25, 50, 68, 80 y 90% del total de electrones retrodispersados.



(a) Ancho longitudinal y lateral para diferentes energías de corte



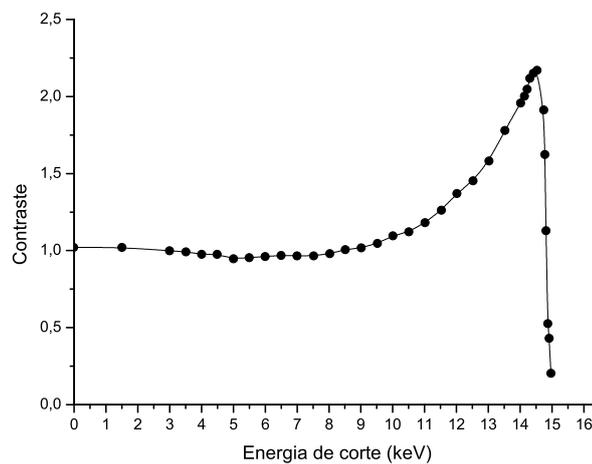
(b) Ancho en profundidad para diferentes energías de corte



(c)  $\frac{\text{Ancho longitudinal}}{\text{Ancho lateral}}$

**Figura 4.17:** Características del volumen de interacción para diferentes energías de corte.

Deal *et al.* [59] estudiaron experimentalmente la contribución de los electrones retrodispersados al patrón de difracción en función de la energía de corte para *Si*, *Ir* y *Fe* usando un haz incidente de 15 keV. Utilizando filtros de energía entre la muestra y la cámara que detecta la señal de difracción, determinaron la contribución de los electrones retrodispersados al patrón de Kikuchi según su energía. En la figura 4.18 se muestra la curva experimental obtenida por Deal *et al.* para el contraste del patrón de Kikuchi (el cual indica cuánto aportan los electrones al patrón) en función de la energía de corte para *Fe* y electrones incidentes de 15 keV. Con este estudio se pudo observar los electrones retrodispersados que pierden poca energía (menos que el 20%) contribuyen al patrón de difracción, y que el contraste es máximo para una energía de corte del 3% de la energía incidente. Basados en ese estudio y extrapolando para una energía de incidencia de 20 keV, es decir, suponiendo una curva de aporte similar para electrones incidentes con esta energía, construimos una tabla que nos da el aporte de los electrones retrodispersados para cada energía de corte (Tabla 4.2).



**Figura 4.18:** *Contraste experimental en función de la energía de corte para Fe obtenido por Deal et al. [59].*

Con estos valores se armó un nuevo volumen de interacción, que consideraremos como el volumen de interacción de los electrones retrodispersados que contribuyen a la difracción, al que llamaremos volumen de difracción. Este nuevo volumen se construyó multiplicando, para cada energía de corte la fracción de electrones retrodispersados en cada voxel de la grilla de simulación por el factor de aporte y luego sumando cada contribución en el voxel correspondiente. Es decir, el voxel  $ijk$ ,  $v_{ijk}$ , correspondiente al nuevo volumen se calcula como:

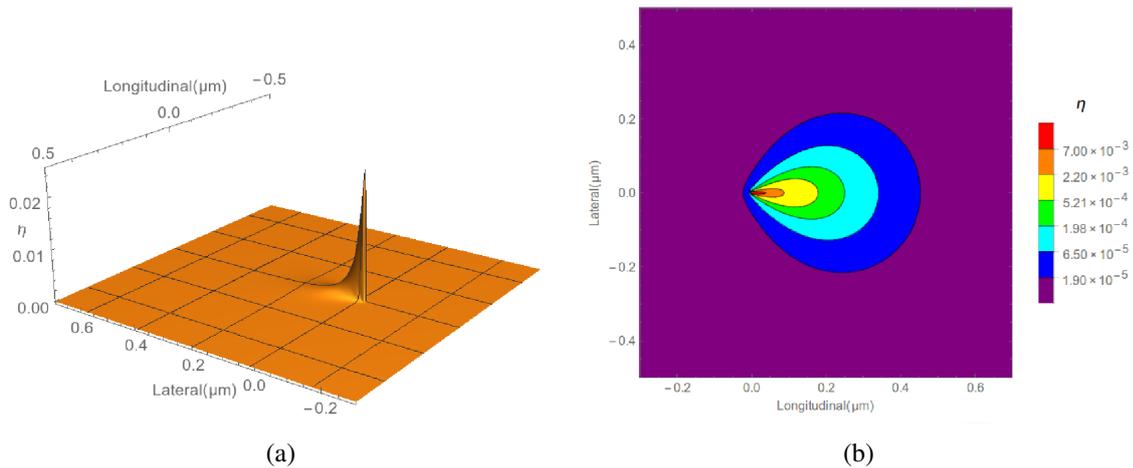
$$v_{ijk} = \sum_{E_c} \eta_{v_{E_c}} A_{E_c} \quad (4.1)$$

donde  $\eta_{v_{E_c}}$  es la fracción de electrones retrodispersados para el voxel  $ijk$  y para la energía de

Energía de corte (keV)	Aporte	Energía de corte (keV)	Aporte
12	0.010	18	0.122
13.3	0.021	18.7	0.15
14.7	0.035	19	0.167
16	0.062	19.6	0.151
16.7	0.075	19.7	0.103
17.3	0.091	19.8	0.014

**Tabla 4.2:** Aporte de los electrones retrodispersados a la señal de difracción.

corte  $E_c$  y  $A_{E_c}$  es el aporte al patrón de dicha energía. La distribución en el plano  $xy$  correspondiente al volumen de interacción obtenido de esta manera se muestra en la figura 4.19. El ancho de esta nueva distribución es de  $145 \text{ nm}$  lateral,  $256 \text{ nm}$  longitudinal y  $5 \text{ nm}$  en profundidad.

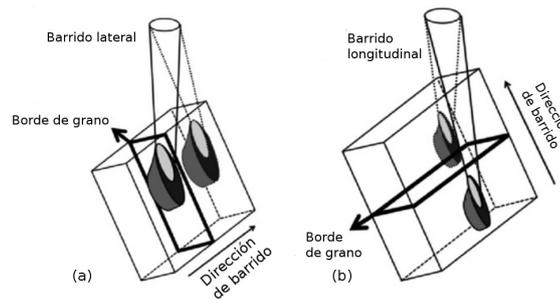


**Figura 4.19:** Fracción de electrones retrodispersados que aportan al volumen de difracción. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 10, 25, 50, 68, 80 y 90%.

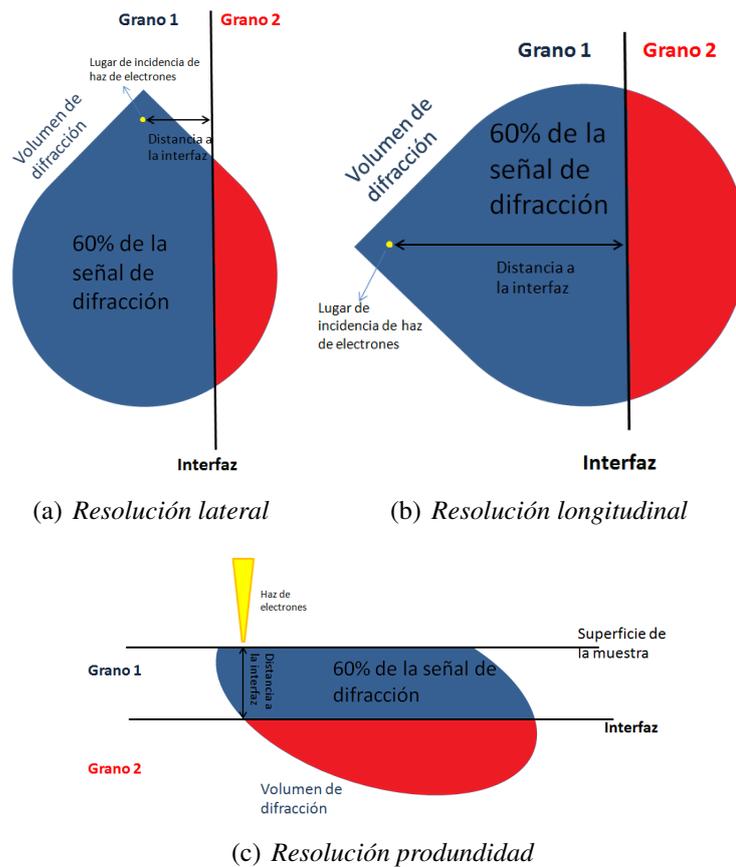
Para estimar la resolución efectiva de la señal de EBSD hay que tener en cuenta, además, la capacidad del software para deconvolucionar dos patrones de Kikuchi solapados. Para ello consideraremos que:

- El software indexa correctamente el patrón de Kikuchi de un grano con orientación 1 cuando la señal de ese grano es del 60% (o más).
- La señal de difracción proveniente del grano 1 es directamente proporcional al número de electrones retrodispersados de ese grano.

Bajo estas suposiciones podemos estimar la resolución efectiva, calculando la fracción de electrones en un grano en función de la distancia a la interfaz (Fig. 4.20 y 4.21).



**Figura 4.20:** Esquema del modo para medir las resoluciones (a) lateral y (b) longitudinal.



**Figura 4.21:** Cálculo de la resolución.

La fracción de electrones retrodispersados difractados en función de la distancia del punto de impacto del haz a la interfaz se muestra en las figuras 4.22, 4.23 y 4.24. Como puede verse, en el caso lateral, la señal es simétrica, mientras que para el caso longitudinal crece más rápidamente de un lado que del otro. Esto está relacionado a la asimetría de la distribución de los electrones retrodispersados debido a la incidencia no normal del haz respecto a la superficie de la muestra. La resolución lateral, longitudinal y en profundidad encontrada a partir de este tratamiento fue de 10 nm, 56 nm y 3 nm, respectivamente. La relación de resolución longitudinal/lateral es mayor que 3, valor estimado por Humphreys [60].

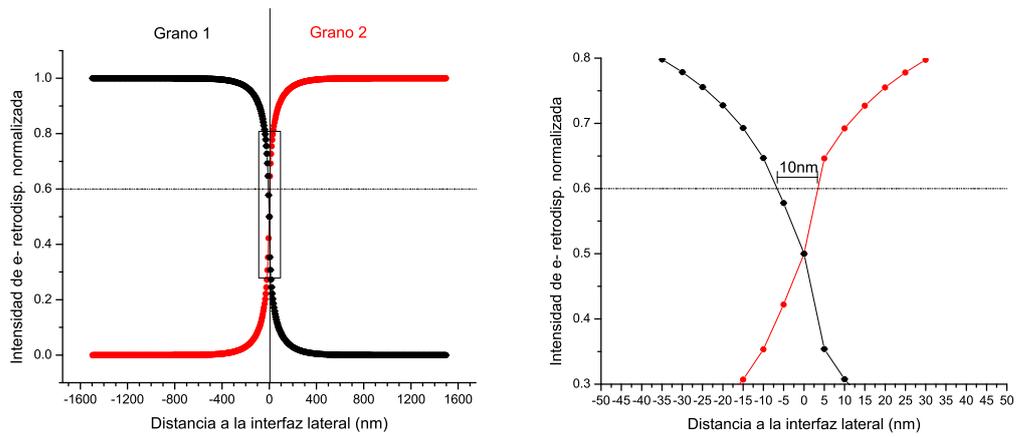


Figura 4.22: Cálculo de la resolución lateral.

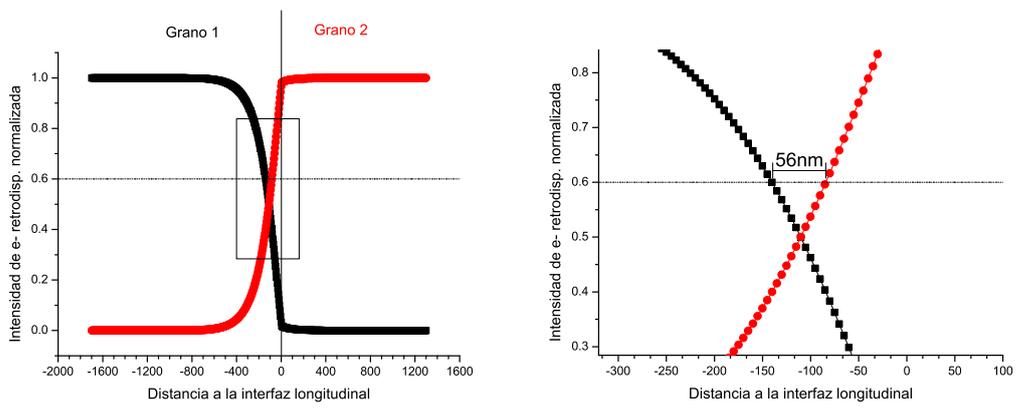


Figura 4.23: Cálculo de la resolución longitudinal.

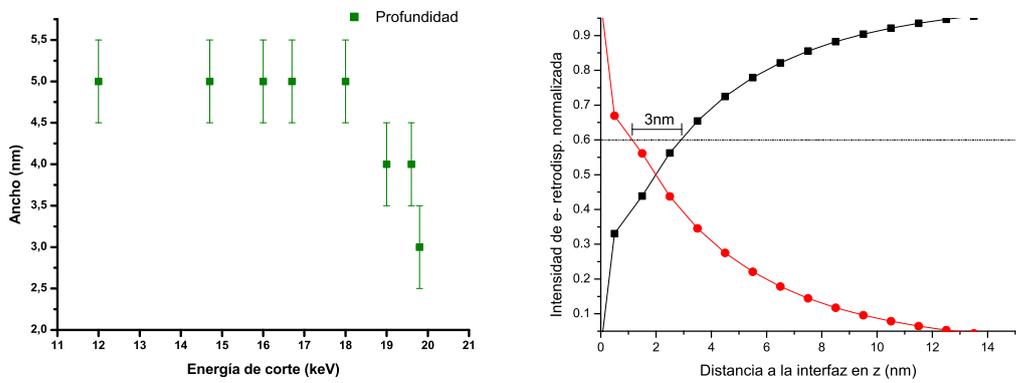


Figura 4.24: Cálculo de la resolución en z.

A fin de comparar los resultados obtenidos en este trabajo con datos experimentales y simulaciones de otros autores es útil recurrir a la tabla reportada por Steinmetz y Zaefferer [58] (Tabla 4.3). En su trabajo, los autores reportan todos los datos de resolución espacial (longitudinal y lateral) obtenidos por diversos autores hasta el 2010. A esta tabla le agregamos los datos reportados en años posteriores.

Autor	Año	Resolución longitudinal	Resolución lateral	Step size (nm)	Voltaje (kV)	Material	Z
Harland <i>et al.</i>	1978	200	50	-	30	Au	79
Harland	1981	80	20	-	30	Ni	28
Dingley, Randle	1992	200	200	-	-	-	-
Isabell, Dravid	1997	-	100	50	20	Ni	28
Isabell, Dravid	1997	300-450	250	150/50	30	Ni	28
Isabell, Dravid	1997	-	50	50	10	Ni	28
Babakishi	1998	660	250	-	20	Al	13
Farstad <i>et al.</i>	1998	150-500	50-150	-	-	Al	13
Ren <i>et al.</i>	1998	650-870	750	MC Sim.	20	Cu	29
Humphreys <i>et al.</i>	1999	14 (efectiva)	9 (efectiva)	-	20	$\alpha$ -brass	29,30
Humphreys <i>et al.</i>	1999	30 (efectiva)	10 (efectiva)	-	20	Al	13
Prior <i>et al.</i>	1999	250	250	-	-	-	-
Dingley	2004	6-9 (efectiva)	6-9 (efectiva)	3	25	Pt	78
Keller <i>et al.</i>	2004	35 (efectiva)	10 (efectiva)	10	15	GaAs	31, 33
Zaefferer	2007	90 $\pm$ 15	35 $\pm$ 5	10	15	Fe	26
Steinmetz, Zaefferer	2010	10 (física)	10 (física)	-	7.5	Acero	-
Chen <i>et al.</i>	2011	115.0 $\pm$ 5.6	34.4 $\pm$ 1.0	-	20	Cu	29
Este trabajo	2015	57	10	MC Sim.	20	FeCr	26, 24

**Tabla 4.3:** Historia de la resolución de EBSD. Para las referencias de estos trabajos ver [58].

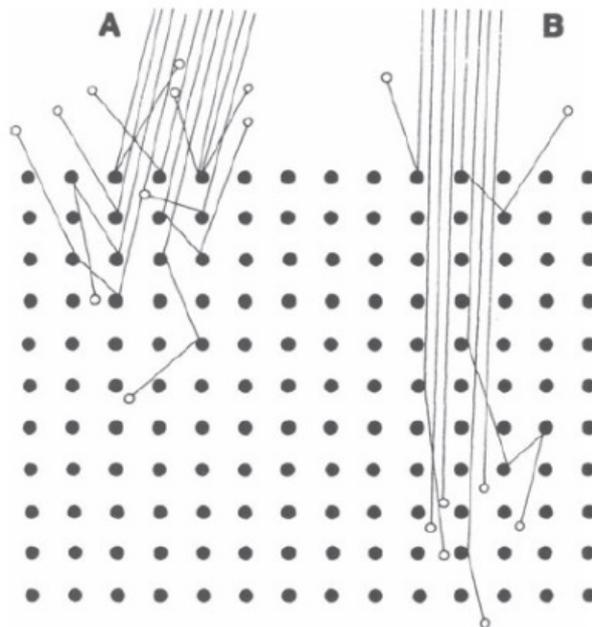
Como puede verse, nuestros resultados están en buen acuerdo con los resultados experimentales reportados por otros autores en años posteriores a 1999. Es importante mencionar que, en general, los datos experimentales que reportan resoluciones mayores que 100 nm fueron obtenidos utilizando microscopios con filamento de tungsteno. En estos casos, el tamaño del haz es el que domina en la resolución.

El estudio de la resolución realizado por Ren *et al.* [61] mediante simulaciones Monte Carlo, arroja valores mucho mayores que los encontrados en este trabajo. Esto se debe a que, este autor, no hace ninguna suposición en cuanto a la energía de corte de los electrones retrodispersados que aportan a la difracción. Es decir, sólo caracteriza el volumen de interacción del total de los electrones retrodispersados. En este sentido, los valores de resolución reportados por Ren *et al.* deben compararse con los resultados del ancho lateral y longitudinal que determinamos en este trabajo para una energía de corte de 0.3 keV. Como puede verse en la figura 4.17, esta

comparación resulta en un muy buen acuerdo.

En cuanto a la resolución en profundidad, son muy escasos los resultados reportados en la literatura. Chen *et al.* [57] determinaron la resolución en profundidad de dos maneras. Por un lado, en una muestra de cobre cristalino depositaron capas de distinto espesor de *Cu* amorfo. Luego, definieron la resolución como el valor mínimo del espesor amorfo que implica la pérdida completa de la señal de Kikuchi del cobre cristalino. De esta manera, obtuvieron un valor de  $\sim 4 \text{ nm}$  para electrones de  $20 \text{ keV}$ , lo cual está en acuerdo con nuestra determinación. Zaefferer [62] utilizó el mismo método para estimar una resolución en profundidad para cromo  $5.5\text{-}8 \text{ nm}$ . El otro método utilizado por Chen *et al.* involucra la medición de patrones EBSD en una zona cercana a un borde de grano para una muestra bicristalina. En este caso, para *Cu* a  $20 \text{ keV}$  la resolución resulta  $60 \text{ nm}$  (un factor 15 mayor a la determinada por el otro método). De acuerdo a este autor, esto se debe a efectos de channeling, que no son contemplados en el primer método utilizado (debido a que un material amorfo no produce channeling), ni en las simulaciones Monte Carlo.

El fenómeno de channeling puede entenderse conceptualmente a partir de la figura 4.25. En esta figura, las líneas representan los electrones incidentes. La densidad de átomos vista por la columna de electrones incidentes es diferente para distintas orientaciones del cristal. En particular, los canales entre los átomos proveen un camino más fácil para que los electrones penetren más profundamente.



**Figura 4.25:** Efecto de channeling.

De acuerdo a trabajos especializados en la técnica de channeling de electrones (ECP, por sus siglas en inglés: *electron channeling patterns*), la profundidad a la que pueden llegar los

electrones incidentes de  $20\text{ keV}$  por efectos de channeling puede llegar a ser mayor que  $50\text{ nm}$  en *Si* [63] y hasta  $60\text{-}80\text{ nm}$  en acero [64]. Podemos decir entonces, que estos efectos son importantes para muestras cristalinas y afectan en mayor medida la resolución en profundidad.

En nuestras simulaciones, el tamaño del haz de electrones no se tuvo en cuenta. El tamaño del haz sobre la muestra depende de varios factores en el SEM (tipo de cañón, apertura utilizada, energía de los electrones, etc). En el caso de cañones por emisión de campo, como el utilizado en este trabajo, el tamaño del haz varía de entre  $0.1\text{ nm}$  a algunos  $\text{nm}$ , por lo que, una mejor estimación de la resolución lateral y longitudinal se obtendría sumando en cuadratura este ancho intrínseco del haz con la resolución obtenida mediante la simulación. Teniendo en cuenta que el ancho y el perfil del haz no son datos provistos por el fabricante, se requiere de alguna metodología para medir esta contribución.

Una primera estimación del ancho del haz fue realizada en este trabajo. Para ello medimos el perfil de intensidad para una imagen de electrones secundarios a alta magnificación de un borde de una rejilla de *Ni* (usada para TEM). Se adquirieron perfiles de intensidad para electrones de  $20\text{ keV}$  y utilizando las aperturas de  $7.5\text{ }\mu\text{m}$  y  $120\text{ }\mu\text{m}$  (esta última es la utilizada para mediciones EBSD). Dado que, para la apertura de  $7.5\text{ }\mu\text{m}$  el tamaño del haz es de décimas de nanómetros, podemos suponer que el perfil observado se debe fundamentalmente a la morfología de la estructura, en tanto que, el perfil observado para la apertura de  $120\text{ }\mu\text{m}$  es una convolución entre el perfil anterior (de la estructura) y el perfil del haz. Restando los anchos de ambos perfiles obtuvimos un tamaño de haz de  $17 \pm 5\text{ nm}$ . Como se dijo anteriormente, para la resolución lateral este valor debe sumarse en cuadratura con el obtenido por Monte Carlo, resultando  $20\text{ nm}$ . Para la resolución longitudinal, debe sumarse en cuadratura con la resolución obtenida por Monte Carlo el ancho del haz multiplicado por  $1/\text{sen}(20^\circ)$ ; esto arroja una resolución longitudinal final de  $75\text{ nm}$ .

Los esfuerzos realizados en este trabajo para determinar el ancho del haz constituyen una primera aproximación. Es necesario continuar este estudio utilizando perfiles que presenten menos rugosidad.



# Capítulo 5

## Conclusiones y Perspectivas

En este trabajo nos planteamos el problema de lograr una descripción adecuada y precisa por medio de la difracción de electrones retrodispersados de las fases presentes en aceros austeníticos *AISI 347* sometidos a diferentes tratamientos térmicos, particularmente de la fase intermetálica conocida como fase sigma. Para completar este estudio, se caracterizó el mínimo tamaño de fase detectable por esta técnica a través del estudio de la resolución a partir de simulaciones Monte Carlo.

Las conclusiones a partir de este trabajo son:

- La matriz de austenita se encuentra fuertemente orientada, alineando la familia de planos  $\{100\}$  con el eje perpendicular a la superficie a la muestra. Los tratamientos térmicos realizados en la muestra tienden a afianzar esta orientación.
- La fase ferrítica crece preferencialmente en los bordes de grano de la austenita, y en menor proporción directamente desde la matriz. La relación de orientación ferrita/austenita cumple con la relación de Kurdjumov-Sachs.
- La formación de carburo de niobio se observa en todas las muestras. Este precipitado, que crece en los borde de grano  $\gamma/\gamma$  y  $\gamma/\alpha$ , posee orientación similar a la de la austenita.
- Los silicatos y los sulfuros tienden a precipitar juntos, aunque también se observó su crecimiento por separado y junto a carburos de niobio. Existen otras fases que también crecen junto a ellos con contenido *Ti* y *Cr*, que no han podido ser caracterizadas en este trabajo.
- La técnica de EBSD indexa y caracteriza correctamente la fase sigma, a partir de la ficha cristalográfica reportada por Yakel [48].
- Tanto el tratamiento térmico a 600 °C durante 100 h (muestra 2-100h-c), como el tratamiento durante 40 h a 600 °C más 284.4 h a 452 °C (muestra PWHT+A2), son suficientes

para la formación de la fase sigma.

- Las dos muestras en las que se detectó fase sigma presentan el mismo tamaño promedio de grano ( $\sim 0.4 \mu m$ ). Sin embargo, la muestra *2-100h-c* presenta casi 4 veces más porcentaje que la muestra *PWHT+A2*, esto nos lleva a pensar que los diferentes tratamientos térmicos influyen más en la nucleación de nuevos granos de fase sigma que en el crecimiento de los ya existentes.
- Los sitios de preferencia para la precipitación de fase sigma son los bordes de grano  $\gamma/\alpha$ . La relación de orientación observada para los granos de fase sigma con la austenita es  $\{111\}_{\gamma} // \{001\}_{\sigma}$  y  $\langle 011 \rangle_{\gamma} // \langle 140 \rangle_{\sigma}$ .
- Los carburos de cromo son observados en las muestras *PWHT+A2* y *2-100h-c* en los bordes de grano  $\alpha/\gamma$ . Las orientaciones cristalinas observadas para esta fase fueron  $\langle 111 \rangle$  ó  $\langle 011 \rangle$  paralela a la dirección normal a la superficie.
- Las resoluciones lateral, longitudinal y profundidad de EBSD para la fase sigma obtenidas a partir de simulaciones Monte Carlo fueron de  $20 \text{ nm}$ ,  $75 \text{ nm}$  y  $3 \text{ nm}$  respectivamente. Los valores lateral y longitudinal están en buen acuerdo con los reportes experimentales de otros autores. El valor obtenido para la resolución en profundidad es similar al obtenido por otros autores si se considera a la resolución como la capa de recubrimiento máxima con fase amorfa sobre la muestra que permite seguir indexando correctamente los patrones de difracción.

A partir de los estudios y discusiones presentados aquí, las perspectivas de trabajo futuras en la línea de investigación en la que se enmarca esta trabajo se orientan en varias direcciones:

- En primer lugar, en relación con la caracterización de la fase sigma, sería importante poder identificar el tiempo para el cual empieza a precipitar esta fase para cada tratamiento. Para ello es necesario realizar y analizar dos líneas de muestras según el tratamiento térmico. La primera línea, con muestras sometidas al tratamiento térmico *PWHT* ( $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) con tiempos entre 40 y 100 *h*. La segunda línea, consistiría en someter a todas las muestras (las analizadas a este trabajo y las nuevas de la primera línea) a  $452 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (tratamiento de envejecimiento) durante tiempos entre 0 y 284.4 *h*. De esta manera podríamos tener la relación de precipitación de fase sigma entre los dos tratamientos.
- En segundo lugar, continuando con la identificación y caracterización de los precipitados, sería interesante poder determinar con precisión los silicatos y sulfuros así como también la fase minoritaria rica en *Ti* y *Cr* observada dentro de los precipitados. Este estudio se podría realizar por dos vías: la primera, optimizando el pulido de forma tal que puedan observarse patrones de difracción de estos precipitados y utilizar nuevamente el EBSD, y

la segunda, sería el estudio mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión que posee mayor resolución. De la misma manera, sería conveniente analizar con mayor profundidad los carburos de cromo.

- En tercer y último lugar, en cuanto al estudio de la resolución mediante Monte Carlo, quedan varios puntos para trabajar. En primer lugar, es necesario continuar con la caracterización del tamaño del haz de electrones. Hemos visto que el tamaño del haz para la apertura utilizada es del orden de la resolución lateral, por lo que es imposible despreciar esta contribución. En segundo lugar, sería muy útil comparar los resultados de las simulaciones con datos experimentales para el mismo tipo de material. En cuanto a la resolución en profundidad, aparte de la medición experimental, sería necesario agregar los efectos de channeling en la simulación, para ello, hay que hacer una búsqueda bibliográfica de modelos que describen este efecto e incorporarlos a los algoritmos de simulación. Esto no es una tarea sencilla ya que la teoría que involucra efectos de difracción no está completa, y además se basa en modelos dinámicos de interacción.

Algunos de los resultados que encontramos en este trabajo, fueron presentados en la “100<sup>a</sup> Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina”. En el Apéndice C se puede ver el poster presentado.



# Bibliografía

- [1] **Stojakovic D.** *Electron backscatter diffraction in materials characterization*. Processing and Application of Ceramics **6** (2012) 1-13.
- [2] **Alam M.N., Blackman M., Pashley D.W.** *High-angle Kikuchi patterns*. Proceedings of the Royal Society **221** (1954) 224-242.
- [3] **Nishikawa S., Kikuchi S.** *Diffraction of cathode rays by calcite*. Nature **122** (1928) 726.
- [4] **Venables J.A., Harland, C.J.** *Electron back-scattering patterns. A new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscopy*. Philosophical Magazine **27** (1973) 1193-1200.
- [5] **Nowell M.M., Witt R.A., True B.** *EBSD sample preparation: techniques, tips, and tricks*. Microscopy Microanalysis **11** (2005) 44-48.
- [6] **Mohamed E.** *Caracterización termomecánica de aceros inoxidable auténticos AISI-304*. Catalunya, España: Departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya (2002). Tesis doctoral.
- [7] **Vitek J.M, David S.A.** *The sigma phase transformation in austenitic stainless steels* Welding Journal **65** (1986) 106-112.
- [8] **Babakishi. K.Z.** *Electron backscatter Kikuchi diffraction in the scanning electron microscope for crystallographic analysis*. Journal of Materials Science **37** (2002) 1715-1746.
- [9] **Maliska A.** Universidade Federal de Santa Catarina. *Microscopia eletrônica de varredura*. [En línea] [http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV\\_Apostila.pdf](http://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf).
- [10] **Castellano G.** Universidad Nacional de Córdoba. *Caracterización de materiales mediante fotones y electrones*. Apuntes de clase. [En línea] <http://quechua.fis.uncor.edu/esp2/clasesp2.pdf>.
- [11] **Reimer L.** *Scanning electron microscopy. Physics of image formation and microanalysis*. Springer (1998).

- [12] **Alonso M., Finn E.** *Fundamentos cuánticos y estadísticos*. Addison-Wesley (1968).
- [13] **Limandri S.** *Estudio de parámetros atómicos y moleculares en espectroscopía de rayos x. Aplicación a la cuantificación sin estándares*. Córdoba, Argentina: Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba (2011). Tesis Doctoral en Física.
- [14] **Kittel C.** *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons (2005).
- [15] **Shaackelford J. F.** *Introducción a la ciencia de los materiales*. Pearson (2005).
- [16] **Pinard P.** *An open source engine for the processing of electron backscatter patterns* Montreal, Canadá: Department of Mining and Materials Engineering McGill University (2011). Tesis de Maestría en Ingeniería.
- [17] **Engler O., Randle V.** *Introduction to texture analysis*. CRC Press (2010).
- [18] **Ratter K.** *Surface preparation for electron backscatter diffraction investigation using low energy argon and high energy focused gallium ion beams*. Budapest, Hungría: Department of Materials Physics. Eötvös Loránd University (2012). Tesis de Maestría en Física.
- [19] **Bunge H. J.** *Texture analysis in materials science*. Mathematical Methods, Cuvillier Verlag, Göttingen, (1993).
- [20] **Duda R. O., Hart P. E.** *Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures*. Comm. ACM, **15** (1972) 11-15.
- [21] **Carboneras Chamorro M.** *Evaluación de la influencia de la adición de cobre y estaño en la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables austeníticos*. Madrid, España: Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid (2004). Tesis doctoral.
- [22] **Smith W.F.** *Structure and properties of engineering alloys*. McGraw-Hill (1993).
- [23] **Sourmail T.** *Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels*. Materials Science and Technology **17** (2001) 1-14.
- [24] **Padilha A. F., Rios P. R.** *Decomposition of austenite in austenitic stainless steels*. ISIJ International **42** (2002) 325-337.
- [25] **Kaneko H., Nishizawa T., Tamaki K.** *Sulfide-forming tendency of alloying elements in steel*. Journal of the Japan Institute of Metals and Materials **27** (1963) 299-304.
- [26] **Kim H., Lee H., Oh K.** *MnS precipitation in association with manganese silicate inclusions in Si/Mn deoxidized steel*. Metallurgical and Materials Transactions **32** (2001) 1519-1525.

- [27] **Hsieh C., Wu W.** *Overview of intermetallic sigma ( $\sigma$ ) phase precipitation in stainless steels*. International Scholarly Research Network (2012) 1-16.
- [28] **Barcik J.** *Mechanism of  $\sigma$ -phase precipitation in Cr-Ni austenitic steels*. Materials Science and Technology **4** (1988) 5-15.
- [29] **Marshall P.** *Austenitic stainless steels, microstructure and mechanical properties*. Elsevier (1984).
- [30] **Minami Y., Kimura H.** *New developments in stainless steel technology*. American Society for Metals (1985) 231-232.
- [31] **Konosu S., Mashiba H., Takeshima M., Ohtsuka T.** *Effects of pretest aging on creep crack growth properties of type 308 austenitic stainless steels weld metals*. Engineering Failure Analysis **8** (2001) 75-85.
- [32] **Reis G. S., Jorge A. M., Balancin O.** *Influence of the microstructure of duplex stainless steels on their failure characteristics during hot deformation*. Materials Research **3** (2000) 31-35.
- [33] **Lopez N., Cid M., Puiggali M.** *Influence of  $\sigma$ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels*. Corrosion Science **41** (1999) 1615-1631.
- [34] **McGuire M. F.** *Stainless steel for design engineers*. ASM International (2008).
- [35] **Galván V.** *Caracterización de materiales inhomogéneos mediante microscopía electrónica de barrido y técnicas de rayos x*. Córdoba, Argentina: Facultad de Matemática, Astronomía y Física - Universidad Nacional de Córdoba (2012). Tesis Doctoral en Física.
- [36] **Zheng-Ming L., Brahme A.** *An overview of the transport theory of charged particles*. Radiation Physics Chemistry **41** (1993) 673-703.
- [37] **Berger M. J.** *Methods in computational physics*. Academic Press (1963).
- [38] **Salvat F., Fernandez-Varea J.M., Sempau J.** *PENELOPE, A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport*. OECD Nuclear Energy Agency, Issy-les-Moulineaux (2003).
- [39] **Faddegon B., Kawrakow I., Kubyshev Y., Perl J., Sempau J., Urban L.** *The accuracy of EGSnrc, Geant4 and PENELOPE Monte Carlo systems for the simulation of electron scatter in external beam radiotherapy*. Physics in Medicine and Biology **54** (2009) 6151-6163.
- [40] **Moy A., Merlet C., Pugne O.** *Standardless quantification of heavy elements by electron probe microanalysis*. Analytical Chemistry **87** (2015) 7779-7786.

- [41] **Fernandez J., Scott B., Sabbatucci L.** *A modeling tool for detector resolution and incomplete charge collection.* X-ray Spectrometry **44** (2015) 177-182.
- [42] **Miranda A.N., Pinheiro D.P., Borges da Costa, J.A.T.** *QuantiPhase, Informtica.* Universidade Federal de Santa María, Brasil. Disponible en <http://www-usr.inf.ufsm.br/miranda/QuantiPhase.php>. (2004).
- [43] **Grinberg N.A., Livshits L.S., Shcherbakova V.S.** *Effect of alloying of ferrite and carbide phase on the wear resistance of steels.* Metal Science and Heat Treatment **13** (1971) 768-770.
- [44] **Kurdjumow G., Sachs G.** *Über den mechanismus der stahlhärtung.* Zeitschrift für Physik **64** (1930) 325-343.
- [45] **Monlevade E.F., Falleiros I.G.S.** *Orientation relationships associated with austenite formation from ferrite in a coarse-grained duplex stainless steel.* Metallurgical and Materials Transactions A **37** (2006) 939-949.
- [46] **Singhal L.K., Martin J.W.** *The formation of ferrite and sigma phase in some austenitic stainless steels.* Acta Metallurgica **16** (1968) 1441-1451.
- [47] **Lee C.H.** *Effect of minor elements on hot cracking susceptibility of austenitic stainless steel welds.* Metals and Materials **2** (1996) 81-91.
- [48] **Yakel H.L.Jr.** *Atom distribution in sigma-phases. I. Fe and Cr distribution in a binary phase equilibrated at 1063, 1013 and 923 K.* Acta Crystallographica B **39** (1983) 20-28.
- [49] **Villanueva D.M.E., Junior F.C.P, Plaut R.L., Padilha A.F.** *Comparative study on sigma phase precipitation of three types of stainless steels: austenitic, superferritic and duplex.* Materials Science and Technology **22** (2006) 1098-1104.
- [50] **Sikka V. K., Cowgill M.G., Roberts B.W.** *Creep properties of modified 9Cr-Mo steel.* Proceedings of topical conference on ferritic alloys for use in nuclear energy technologies, ASM International (1983).
- [51] **Chun E.J., Baha H., Terashima K., Nishimoto K., Saida K.** *Prediction of  $\sigma$  phase precipitation in type 316FR stainless steel weld metal.* Welding Society Proceedings **31** (2013) 168-172.
- [52] **Na Y.S., Park N.K., Reed R.C.** *Sigma morphology and precipitation mechanism in Udimet 720Li.* Scripta Materialia **43** (2000) 585-590.

- [53] **Lewis M.H.** *Precipitations of (Fe,Cr)  $\sigma$  phase from austenite.* Acta Metallurgica **14** (1966) 1421-1428.
- [54] **Weiss B., Stickler R.** *Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel.* Metallurgical and Materials Transactions A **3** (1972) 851-866.
- [55] **Beckett F.R.** *The formation of sigma-phase from delta-ferrite in a stainless steel* The Journal of Iron and Steel Institute. **207** (1969) 632-638.
- [56] **Duhaj P., Ivan J., Makovicky E.** *Sigma phase precipitation in austenitic Steel* The Journal of Iron Steel Inst **206** (1968) 1245-1252.
- [57] **Chen D., Kuo J., Wu W.** *Effect of microscopic parameters on EBSD spatial resolution.* Ultramicroscopy **111** (2011) 1488–1494.
- [58] **Steinmetz D.R., Zaefferer S.** *Towards ultrahigh resolution EBSD by low accelerating voltage.* Materials Science and Technology **26** (2010) 640-645.
- [59] **Deal A., Hooghan T., Eades A.** *Energy-filtered electron backscatter diffraction.* Ultramicroscopy **108** (2008) 116-125.
- [60] **Humphreys F.J.** *Grain and subgrain characterisation by electron backscatter diffraction.* Journal of Materials Science **36** (2001) 3833-3854.
- [61] **Ren X.S., Kenik E.A., Alexander K.B., Goyal A.** *Exploring spatial resolution in electron back-scattered diffraction experiments via Monte Carlo simulation.* Microscopy and Microanalysis **4** (1998) 15-22.
- [62] **Zaefferer S.** *On the formation mechanisms, spatial resolution and intensity of backscatter Kikuchi patterns.* Ultramicroscopy **107** (2007) 254-266.
- [63] **Newbury D.E.** *Advanced scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.* Springer Science+Business Media (1986).
- [64] **Weidenr A., Biermann H.** *Case studies on the application of high-resolution electron channelling contrast imaging – investigation of defects and defect arrangements in metallic materials.* Philosophical Magazine **95** (2015) 759-793.



# Apéndice A

## Mediciones EBSD

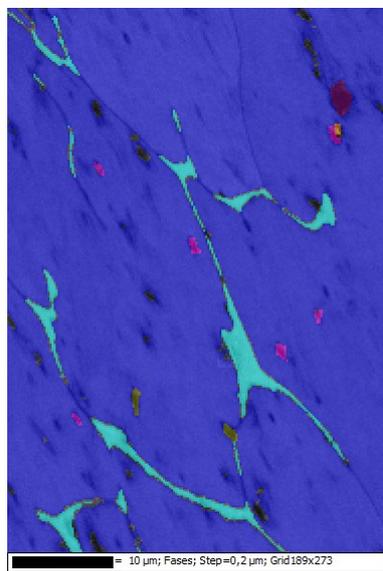
Muestra	Mapa	Magnificación	Tamaño ( $\mu m^2$ )	Step size ( $\mu m$ )
2AW2	S5M30	1552	2063.9	0.2
	S6M6	2077	103	0.1
	S3M3	4932	156.6	0.1
	S6M2	1568	4060	0.8
	S6M3	1568	516.9	0.2
	S2M3	1040	9667.2	0.4
	S3M4	1035	9667.2	0.4
	S4M5	1035	437.1	0.1
	S5M6	1035	9667.2	0.4
PWHT+A2	P1S1M3	931	457.9	0.2
	P1S2M5	931	67.5	0.1
	P1S3M6	1552	1300	0.5
	S1M1	931	2596	0.5
	S4M7	2329	1919	0.5
	S5M8	2329	1919	0.5
	S6M11	971	3187.5	0.5
	S8M14	1503	874	0.5
	S10M57	1457	1032.8	0.5
	S1M2	3105	908.1	0.2
	S2M4	1403	3076.3	0.2
	S3M6	4225	224.4	0.05
	S6M7	1035	9792.6	0.4
	S7M9	4140	330.8	0.08
	S9M10	1035	9792.6	0.4
S10M12	3105	239.8	0.07	

Muestra	Mapa	Magnificación	Tamaño ( $\mu m^2$ )	Step size ( $\mu m$ )
2-100h-c	S24M19	2836	160.5	0.1
	S23M18	2836	249.9	0.1
	S22M17	2836	188.3	0.1
	S21M14	2836	66.3	0.1
	S21M15	2836	152.1	0.1
	S21M16	2836	115.9	0.1
	S20M13	2836	151.5	0.1
	S17M12	2836	48.0	0.1
	S16M11	2836	64.8	0.1
	S13M10	2836	60.4	0.1
	S11M9	2838	60.4	0.1
	S11M8	2838	86.1	0.1
	S9M5	952	11532	0.6
	S8M4	952	11532	0.6
S7M3	952	11532	0.6	
2-40h-b	S2M1	1038	9712	0.4
	S13S2	1553	4346	0.25

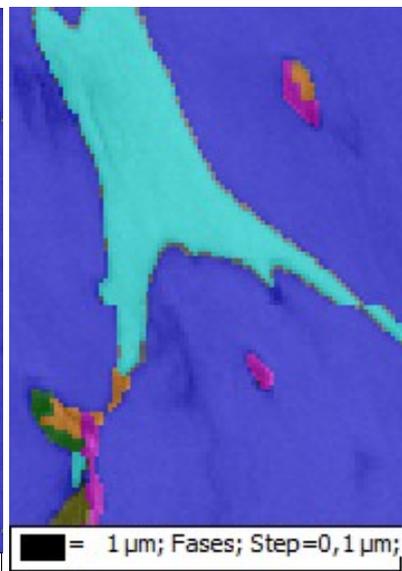
**Tabla A.1:** Lista de los mapas EBSD medidos y características de los mismos.

# Apéndice B

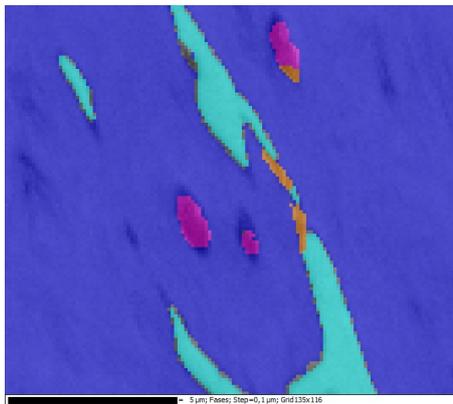
## Mapas de Fases



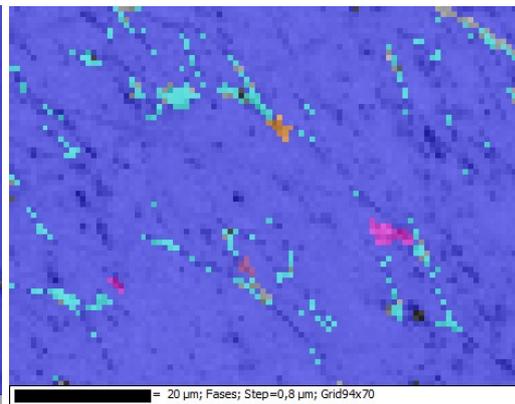
(a) *S5M30*



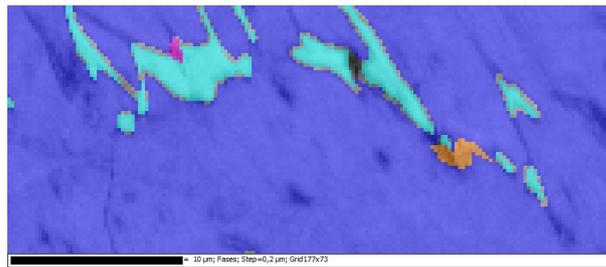
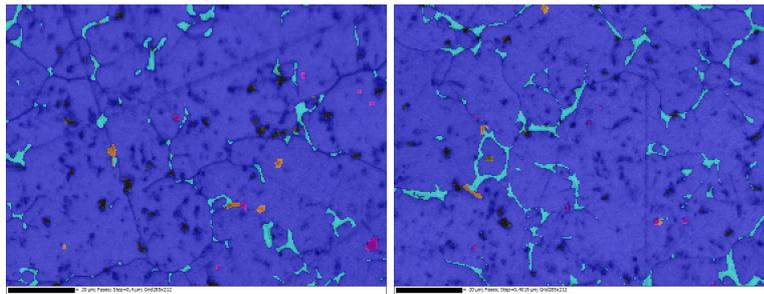
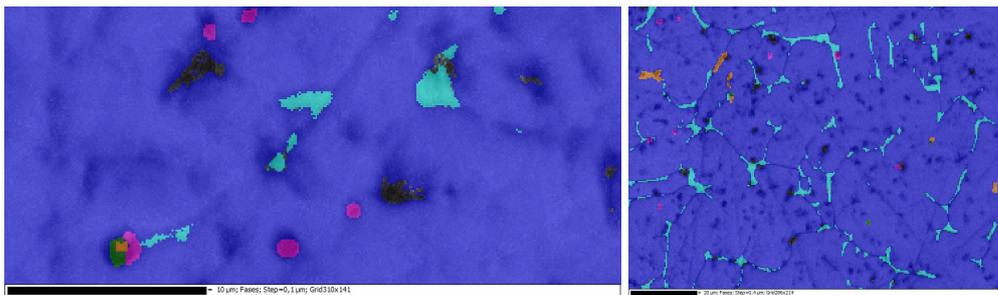
(b) *S6M6*



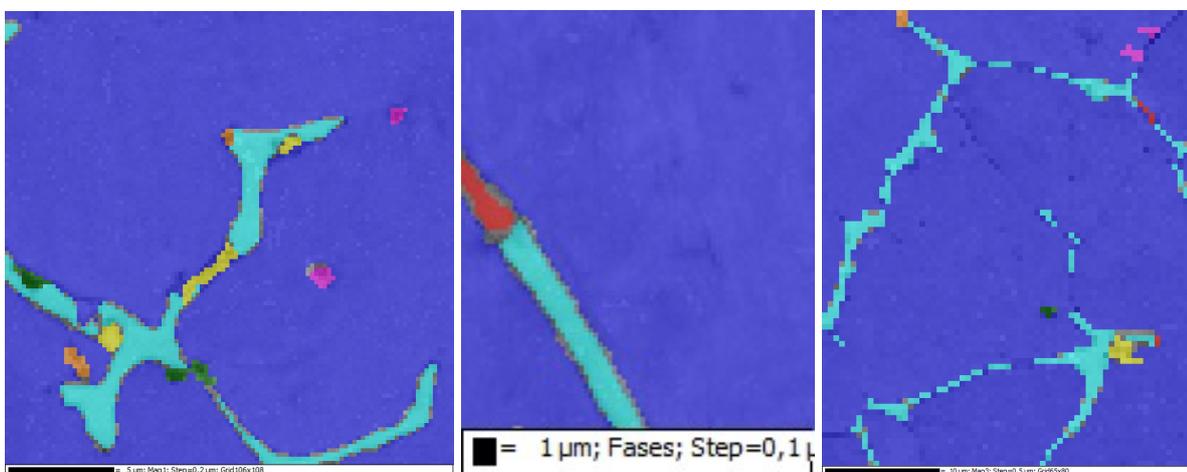
(c) *S3M3*

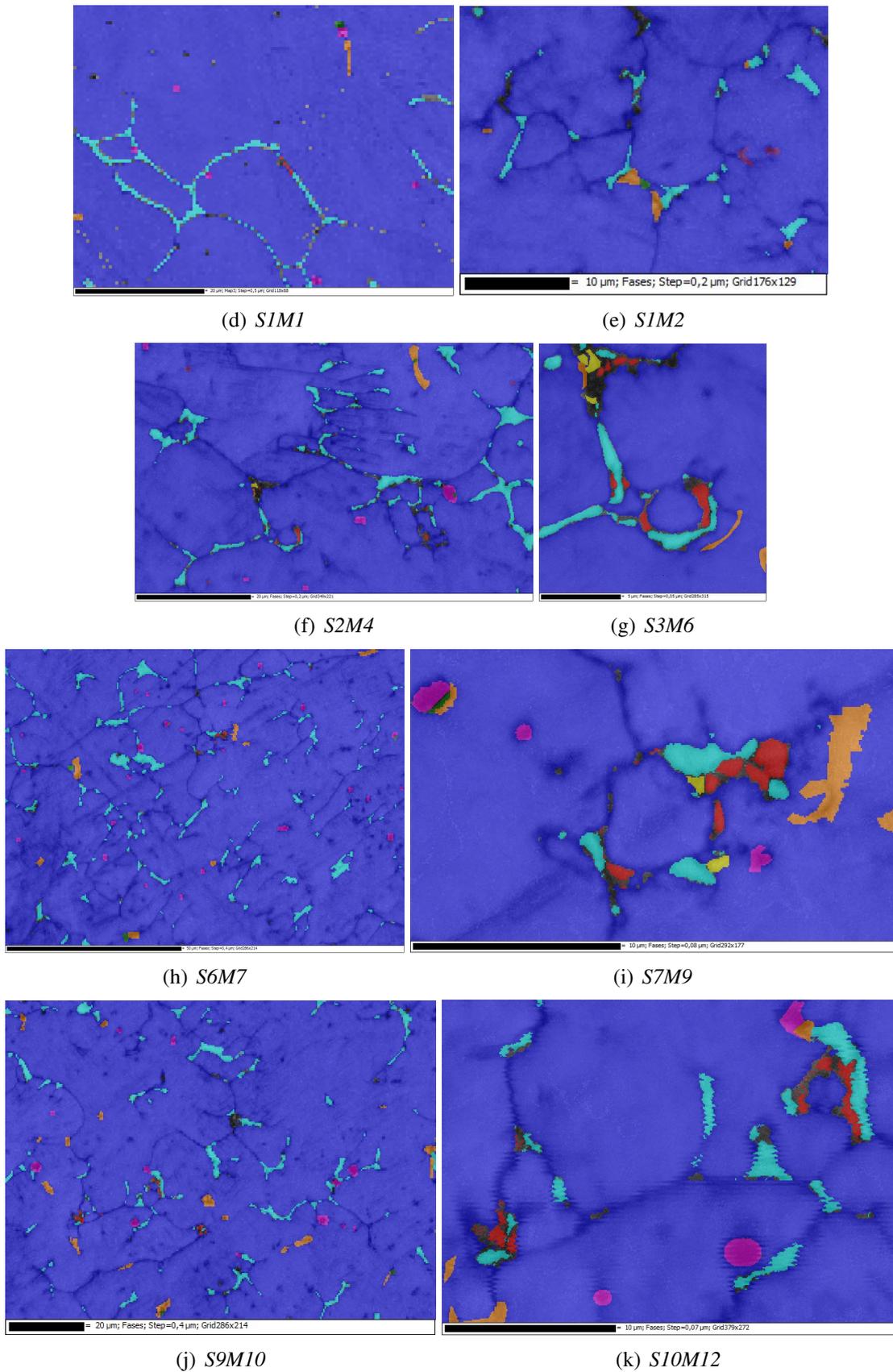


(d) *S6M2*

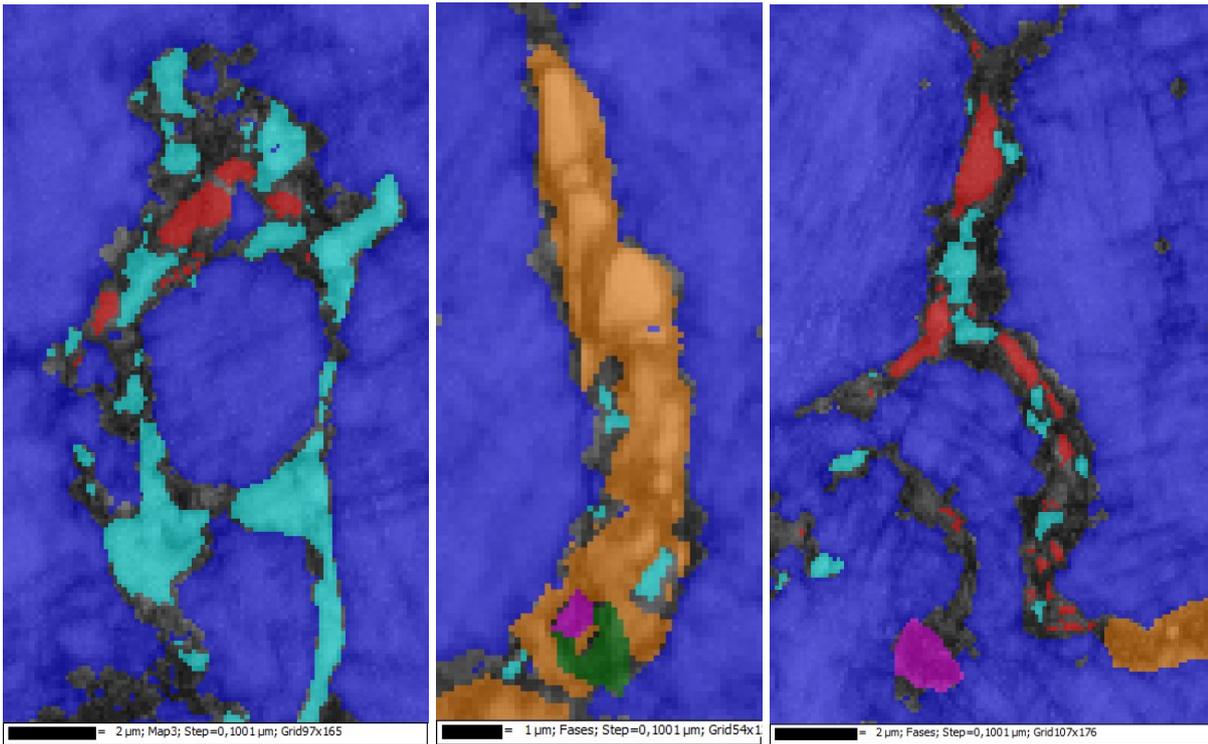
(e) *S6M3*(f) *S2M3*(g) *S3M4*(h) *S4M5*(i) *S5M6*

**Figura B.1:** Mapas de fases para la muestra 2AW2. Referencias: austenita (azul), ferrita (ce-  
leste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado).

(a) *P1S1M3*(b) *P1S2M5*(c) *P1S3M6*



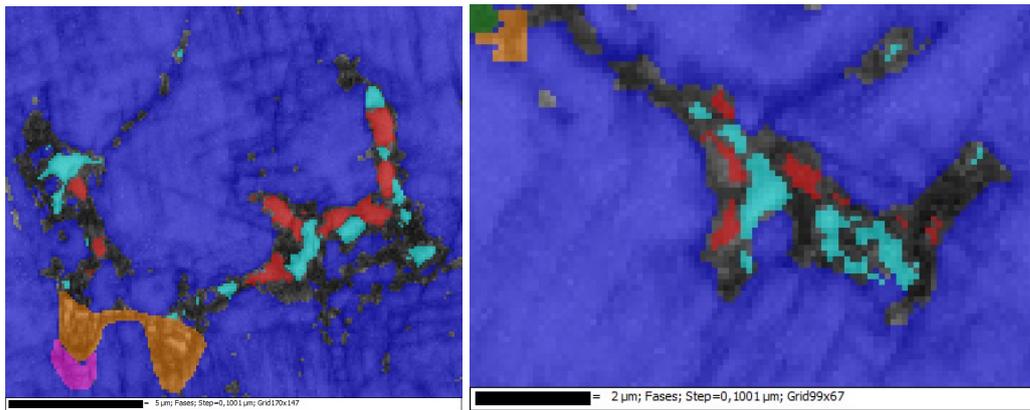
**Figura B.2:** Mapas de fases para la muestra PWHT+A2. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado),  $\sigma$  (rojo), carburo de cromo (amarillo).



(a) S24M19

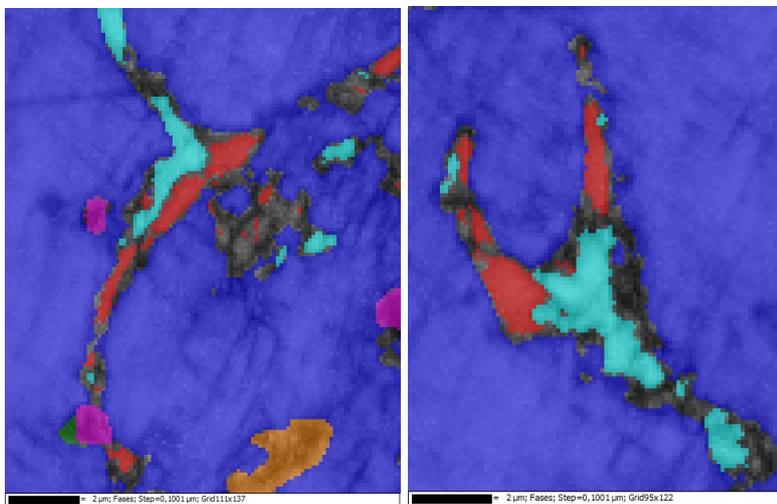
(b) S16M11

(c) S22M17



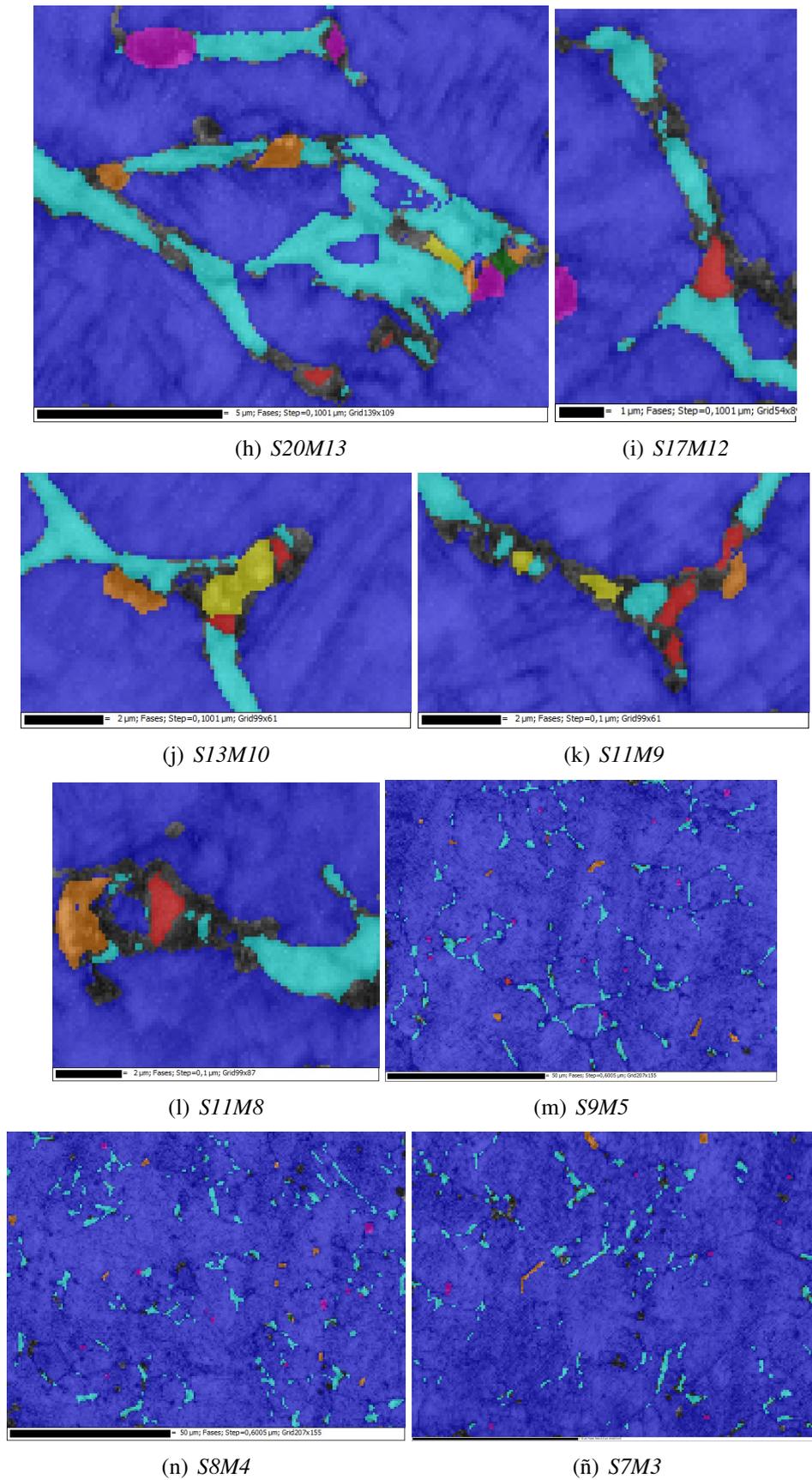
(d) S23M18

(e) S21M14

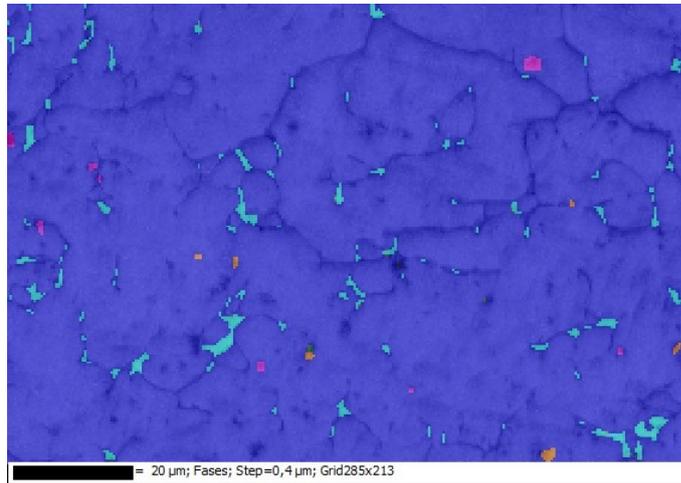
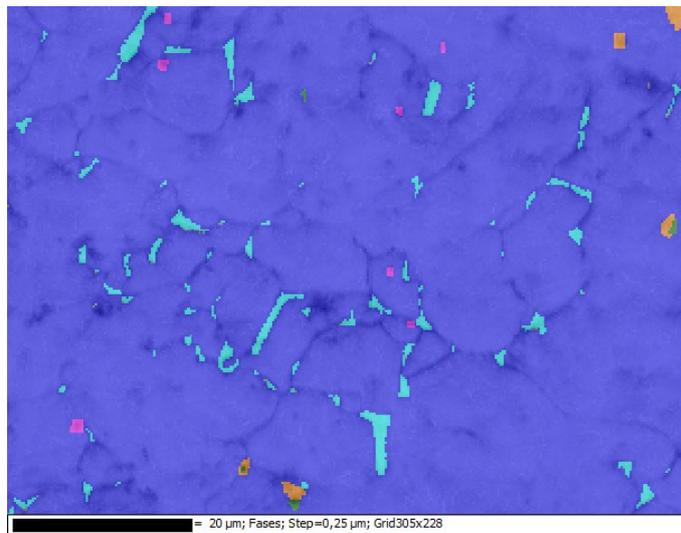


(f) S21M15

(g) S21M16



**Figura B.3:** Mapas de fases para las muestra 2-100h-c. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado),  $\sigma$  (rojo), carburo de cromo (amarillo).

(a) *S2M1*(b) *S13M2*

**Figura B.4:** Mapas de fases para la muestra 2-40h-b. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado).

# Apéndice C

## Divulgación



### Estudio de fases secundarias en aceros inoxidables austeníticos mediante EBSD

Fernandez Bordín S. P.<sup>1</sup>, Ranalli J. M.<sup>2</sup>, Galván V.<sup>3</sup>, Castellano G.<sup>3</sup>, Limandri S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UNCuyo

<sup>2</sup> Instituto Sábato, CNEA

<sup>3</sup> Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET-UNC

Contacto: santiagofernandezbordin@gmail.com

#### INTRODUCCIÓN

La caracterización de las estructuras cristalinas, así como la determinación del tamaño de fases, composición y orientación en diversos materiales es de gran importancia en muchas áreas de la ciencia ya que, por ejemplo, el tamaño de grano afecta las propiedades mecánicas, físicas y de superficie del material. Los recientes avances en la técnica de difracción de electrones retrodispersados (EBSD) en los microscopios electrónicos de barrido han mostrado su gran potencialidad para determinar orientación de granos individuales, estudiar la textura local, identificar fases cristalinas, etc. [1]

Uno de los materiales más estudiados por esta técnica son los aceros. La mayoría de estos materiales son policristalinos, es decir, que están compuestos por pequeños monocristales llamados granos. La manera en la que estos granos se orientan y las fases que se forman en el material depende de las condiciones en las cuales fue formado y a las cuales fue sometido. Dos claros ejemplos de procesos a los cuales se someten algunos materiales que modifican sus propiedades son los tratamientos térmicos y el laminado [2].

#### MATERIALES Y MÉTODOS

Las mediciones se realizaron en el microscopio electrónico de barrido *FE-SEM Carl Zeiss* modelo *Sigma* del LAMARX-UNC. El microscopio posee un cañón tipo Schottky, además cuenta con un espectrómetro dispersivo en energías (EDS) tipo SDD y un detector de electrones retrodispersados difractados.

Las muestras estudiadas corresponden a aceros inoxidables austeníticos tipo AISI 347. Las muestras fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos que simulan tratamiento pos soldadura y condiciones de servicio. Para ser analizadas por EBSD, las muestras fueron pulidas siguiendo un riguroso protocolo.

Para estudiar la resolución de EBSD, se hicieron simulaciones Monte Carlo utilizando el paquete de subrutina *pencil* del programa *PENELOPE*. Las simulaciones se realizaron para un haz de electrones de 20keV y con la geometría utilizada para las mediciones de EBSD. Se hicieron simulaciones con diferentes energías de corte, las cuales aportan al patrón de difracción en diferente medida.

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

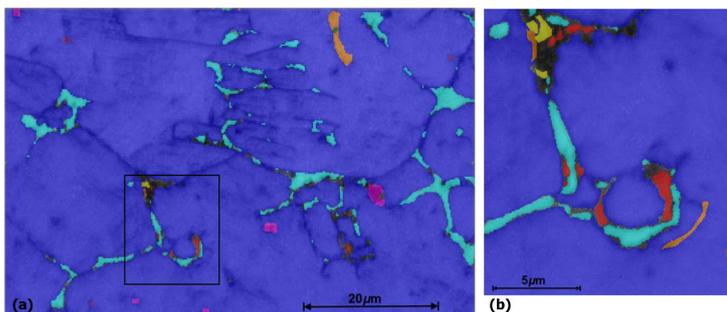


Figura 1: Mapas de fases por EBSD a diferentes magnificaciones. (a) 1403X con step size de 0.2μm. (b) 4225X con step size de 0.05μm. Referencias: austenita (azul), ferrita (celeste), silicatos (rosado), sulfuros (verde), NbC (anaranjado),  $\sigma$  (rojo), carburo de cromo (amarillo).

Las fases identificadas en todas las muestras fueron: austenita (fase principal), ferrita, carburo de niobio, silicatos, y sulfuros. Además, en las muestras que fueron sometidas a los tratamientos térmicos durante mayor tiempo se identificó carburos de cromo y la fase intermetálica sigma de fórmula estequiométrica FeCr.

La zona preferenciales de crecimiento de la ferrita son los borde de grano de la austenita. Los bordes ferrita(a)/austenita(y) cumplen con la relación de orientación de Kurdjumov-Sachs, la cual establece las relaciones  $\langle 110 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\gamma}$  y  $\{111\}_{\alpha} // \{110\}_{\gamma}$ . Esto también ha sido reportado anteriormente por Singhal et al. [3].

Los principales sitios de crecimiento de los carburos de niobio son los bordes de grano  $\gamma/\gamma$  y  $\gamma/\alpha$ , y sobre dislocaciones de la matriz, esto también fue reportado por Sourmail [4]. La relación de orientación más frecuente entre los bordes  $\gamma/\text{NbC}$  es  $\{001\}_{\gamma} // \{001\}_{\text{NbC}}$ .

Para la indexación de los silicatos y sulfuros fue necesaria la ayuda de los mapas composicionales provistos por el EDS, ya que no se pudieron observar patrones de difracción para estas fases (lo cual puede deberse a falta de pulido). Su composición química no pudo ser determinada con precisión, ya que, crecen agrupados en regiones de  $\sim 1\mu\text{m}^2$  (figura 2) y la resolución del EDS es del mismo orden o mayor. Generalmente, se observó que estos precipitados crecen junto a carburos de niobio, y en algunos caso con otros precipitados que presentan Ti y Cr.

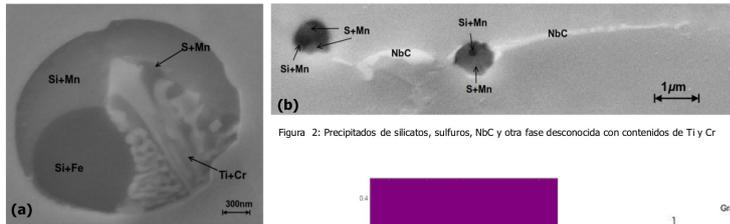


Figura 2: Precipitados de silicatos, sulfuros, NbC y otra fase desconocida con contenidos de Ti y Cr

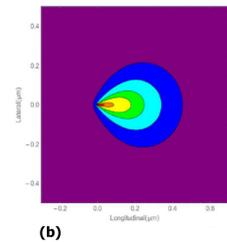
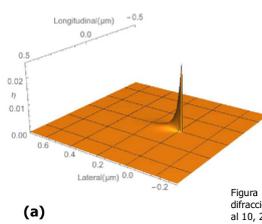


Figura 3: Fracción de electrones retrodispersados que aportan al volumen de difracción. En (a) en función de las posiciones lateral y longitudinal y en (b) cortes al 10, 25, 50, 68, 80 y 90%.

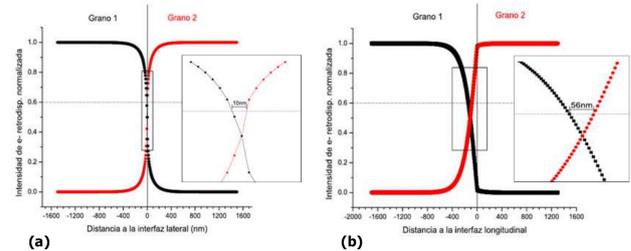


Figura 4: Cálculo de las resoluciones: (a) lateral. (b) longitudinal

Se hicieron 12 simulaciones con energías de corte entre 12 y 20 keV, para las cuales se estudió el volumen de interacción de los electrones retrodispersados. Basados en los estudios experimentales realizados por Deal *et al.* [5] asignamos, a cada volumen de interacción, un factor de aporte al volumen de difracción. En la figura 3 se muestra el volumen de difracción final obtenido.

Para estimar la resolución efectiva de la señal de EBSD hay que tener en cuenta, además la capacidad del software para deconvolucionar dos patrones de Kikuchi solapados. Para ello consideraremos que: 1) El software indexa correctamente el patrón de Kikuchi de un grano con orientación 1 cuando la señal de ese grano es del 60% (o más) y 2) La señal de difracción proveniente del grano 1 es directamente proporcional al número de electrones retrodispersados de ese grano.

Bajo estas suposiciones podemos estimar la resolución efectiva, calculando la fracción de electrones en un grano en función de la distancia a la interfaz (figura 4). La resolución lateral y longitudinal encontrada a partir de este tratamiento fue de 10 nm y 56 nm respectivamente.

**PERSPECTIVAS**

- Identificar el tiempo para el cual la fase sigma y los carburos de cromo empiezan a precipitar para cada tratamiento térmico.
- Determinar con precisión la composición de los silicatos y sulfuros así como también la fase minoritaria rica en Ti y Cr observada dentro de los precipitados.
- Realizar estudios experimentales de la resolución para comparar con los datos obtenidos a partir de las simulaciones.
- Determinar la resolución de profundidad tanto experimentalmente como por medio de simulaciones.

**REFERENCIAS**

[1] Stojakovic D. Electron backscatter diffraction in materials characterization. Processing and Application of Ceramics 6 (2012) 1-13.  
 [2] Mohamed E. Caracterización termomecánica de aceros inoxidables austeníticos AISI-304. Catalunya, España: Departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. Universitat Politècnica de Catalunya (2007). Tesis doctoral  
 [3] Singhal L.K., Martin J.W. The formation of ferrite and sigma phase in some austenitic stainless steels. Acta Metallurgica 16 (1968) 1441-1451.  
 [4] Suurmali T. Precipitation in creep resistant austenitic stainless steels. Materials Science and Technology 17 (2001) 1-14.  
 [5] Deal A., Hooghan T., Eades A. Energy-filtered electron backscatter diffraction. Ultramicroscopy 106 (2008) 116-125.

Figura C.1: Poster presentado en la 100ª Reunión Nacional de la Asociación Física Argentina